



IFW

PATENT APPLICATION
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80634

Takayuki ARAKI, et al.

Appln. No.: 10/815,801

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: April 2, 2004

For: NOVEL FLUORINE-CONTAINING POLYMER, RESIST COMPOSITION PREPARED
FROM SAME AND NOVEL FLUORINE-CONTAINING MONOMER

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Abraham J. Rosner
Registration No. 33,276

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2001-307823
Japan 2002-054964

Date: May 25, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 1 0 月 3 日
Date of Application:

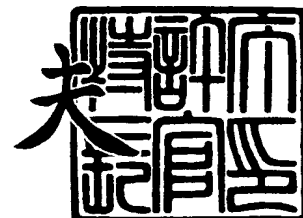
出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 3 0 7 8 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 3 0 7 8 2 3]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 5 3 8 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-12964

【提出日】 平成13年10月 3日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08G 61/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 石川 卓司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 高 明天

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な含フッ素重合体およびそれを用いたレジスト組成物ならびに新規な含フッ素単量体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (M a) :

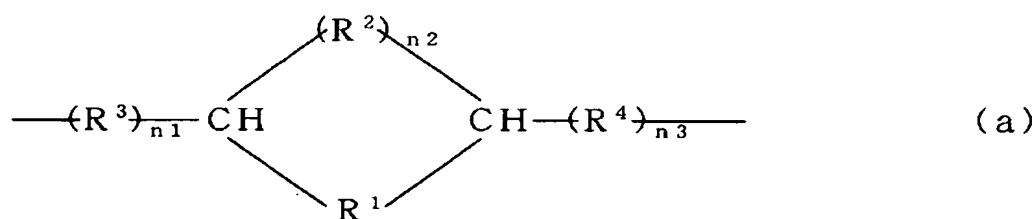
— (M 1) — (M 2 a) — (N) — (M a)

[式中、

構造単位 M 1 が、炭素数 2 または 3 のエチレン性単量体であって少なくとも 1 個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位 M 2 a が、式 (a) :

【化 1】



(式中、R¹は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が 1 ~ 8 の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が 2 ~ 8 のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の炭化水素基；R²は環を形成する炭素数が 1 ~ 3 のアルキレン基；R³および R⁴は同じかまたは異なり、いずれも炭素数が 1 または 2 の二価のアルキレン基；n₁、n₂、n₃は同じかまたは異なり、いずれも 0 または 1) で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも 1 種の構造単位、

構造単位 N は構造単位 M 1、M 2 a と共重合可能な単量体に由来する構造単位] で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位 M 1 を 1 ~ 99 モル%、構造単位 M 2 a を 1 ~ 99 モル%、構造単位 N を 0 ~ 98 モル%含む数平均分子量が 500 ~ 1000000 の含フッ素重合体。

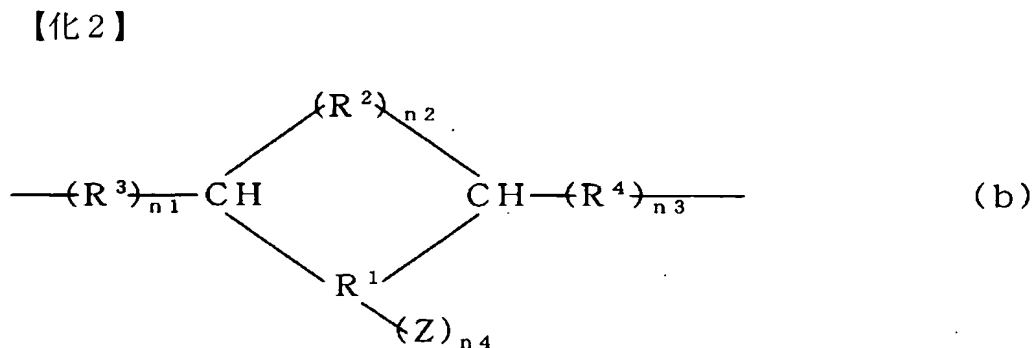
【請求項 2】 式 (M b) :



[式中、

構造単位M1、構造単位Nは前記式(Ma)と同じ、

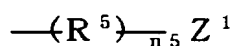
構造単位M2bは式(b)：



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、n₁、n₂、n₃は前記式(a)と同じ；

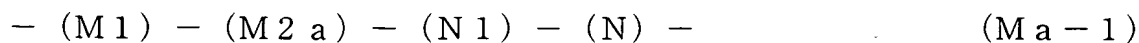
Zは同じかまたは異なり、いずれも

【化3】



(式中、Z¹はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基；R⁵は二価の有機基；n₅は0または1)；n₄は1～3の整数)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2bを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体。

【請求項3】 式(Ma-1)：

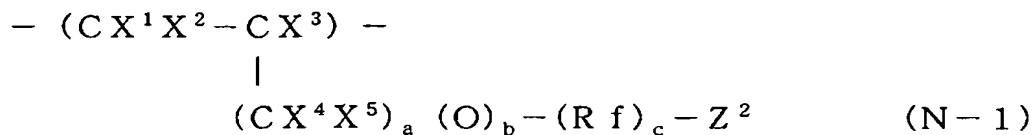


[式中、

M1、M2aは前記式(Ma)と同じ；

構造単位N1は式(N-1)：

【化 4】

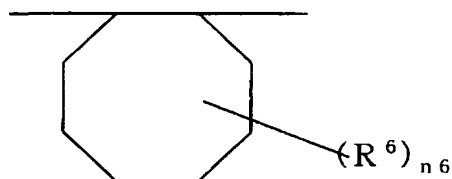


(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、いずれもH、Fまたは CF_3 ； $R f$ は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1～3の整数； b および c は同じかまたは異なり、いずれも0または1； Z^2 はOH、 CH_2OH 、 $COOH$ 、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、 $COOH$ 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位；構造単位Nは構造単位M1、M2 a、N1と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～98モル%、構造単位M2 bを1～98モル%、構造単位N1を1～98モル%、構造単位Nを0～97モル%含む請求項1記載の含フッ素重合体。

【請求項4】 式(a)の構造単位において、 R^1 が炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い炭素数6の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い炭素数と酸素数の合計が6のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれるアルキレン基、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも0である請求項1または3記載の含フッ素重合体。

【請求項5】 構造単位M2 aが、式(a-1)：

【化5】



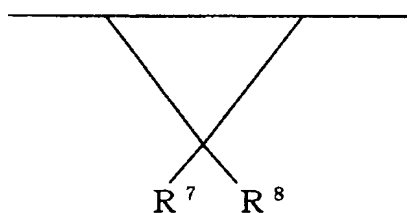
(a-1)

(式中、 R^6 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの、 n_6 は0または1～12の整数)で示される構造単位である請求項4記載の含フッ素重合体。

【請求項6】 式(a)の構造単位において、 R^1 が炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い炭素数1の二価のアルキレン基、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも0である請求項1または3記載の含フッ素重合体。

【請求項7】 構造単位M2 aが、式(a-2)：

【化6】

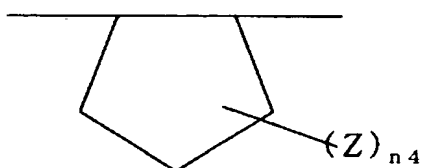


(a-2)

(式中、 R^7 、 R^8 は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの)で示される構造単位である請求項6記載の含フッ素重合体。

【請求項8】 構造単位M2 bが、式(b-1)：

【化7】



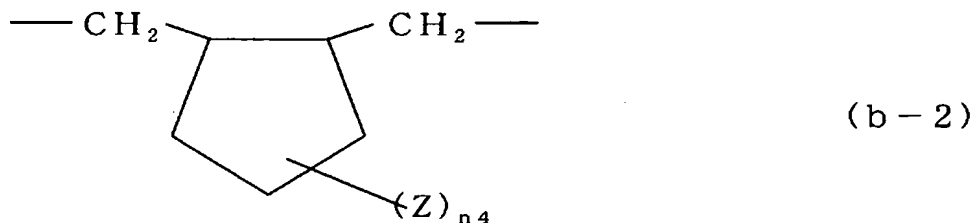
(b-1)

(式中、 Z 、 n_4 は式(b)と同じ)で示される構造単位である請求項2記載の

含フッ素重合体。

【請求項 9】 構造単位 M 2 b が、式 (b-2) :

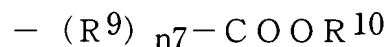
【化8】



(式中、Z、n 4 は式 (b) と同じ) で示される構造単位である請求項 2 記載の含フッ素重合体。

【請求項10】 構造単位M2bを示す式(b)において、Z中のR⁵が炭素数1～30の二価のアルキレン基、炭素数1～30のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基である請求項2、8または9のいずれかに記載の含フッ素重合体。

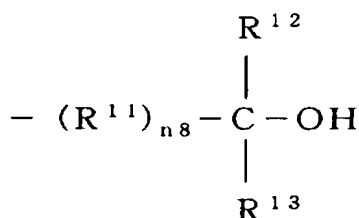
【請求項 11】 構造単位 M2 b を示す式 (b) において、Z が式：



(式中、R⁹は炭素数1～10のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数1～10のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基、R¹⁰は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、n⁷は0または1)である請求項10記載の含フッ素重合体。

【請求項12】 構造単位M2 bを示す式（b）において、Zが式：

【化9】

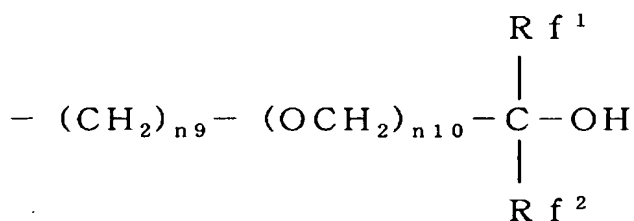


(式中、R¹¹は炭素数1～5のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数1～5のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキレン基；R¹²は

水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； R^{13} は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； n_8 は 0 または 1）である請求項 10 記載の含フッ素重合体。

【請求項 13】 Z が式：

【化 10】



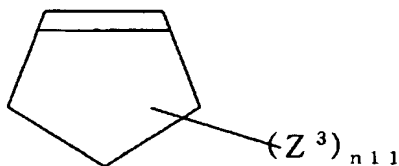
（式中、 $R f^1$ はエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； $R f^2$ は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の含フッ素アルキル基； n_9 は 0 または 1～5 の整数； n_{10} は 0 または 1）である請求項 12 記載の含フッ素重合体。

【請求項 14】 $R f^1$ 、 $R f^2$ が同じか異なり、いずれも炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基である請求項 13 記載の含フッ素重合体。

【請求項 15】 構造単位 M1 がテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンに由来する構造単位である請求項 1～14 のいずれかに記載の含フッ素重合体。

【請求項 16】 式 (1)：

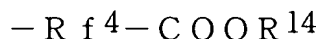
【化 11】



〔式中、 Z^3 は同じかまたは異なり、いずれも $-R f^3-Z^4$ (Z^4 は OH 基、COOH 基、カルボン酸誘導体、酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも 1 種の官

能基； Rf^3 は炭素数1～30のエーテル結合を有しても良い含フッ素アルキレン基)、 $n11$ は1～4の整数]で示される含フッ素不飽和環状化合物。

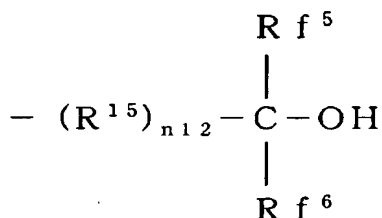
【請求項17】 式(1)において、 Z^3 が式：



(式中、 Rf^4 は炭素数1～10のエーテル結合を有していても良いパーフルオロアルキレン基； R^{14} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基)である請求項16記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項18】 式(1)において、 Z^3 が式：

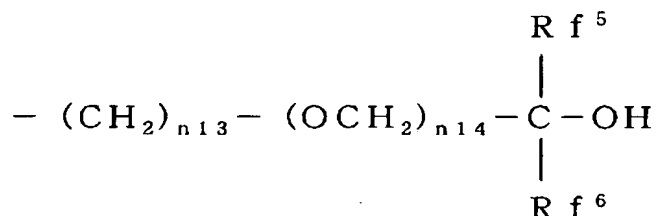
【化12】



(式中、 R^{15} は炭素数1～5のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数1～5のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキレン基； Rf^5 はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基； Rf^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基； $n12$ は0または1)である請求項16記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項19】 Z^3 が式：

【化13】



(式中、 Rf^5 、 Rf^6 は前記式と同じ； $n13$ は0または1～5の整数； $n14$ は0または1)である請求項18記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項 20】 Rf^5 、 Rf^6 が同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基である請求項 18 または 19 記載の含フッ素不飽和環状化合物。

【請求項 21】 (A) OH 基、COOH 基および／または酸で解離して O⁻H 基または COO⁻H 基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

該含フッ素重合体 (A) が、請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち、官能基として OH 基、COOH 基を有するものおよび／または酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項 22】 含フッ素重合体 (A) が、請求項 2 または 8 ～ 14 のいずれかに記載の主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち、官能基として OH 基、COOH 基を有するものおよび／または酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である請求項 21 記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な含フッ素不飽和環状化合物、主鎖に脂肪族単環構造を有する新規な含フッ素重合体、さらにはこれら含フッ素重合体を用い透明性に優れ、かつ耐ドライエッチング性が改善されてなる化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

大規模集積回路 (LSI) の高集積化の必要性が高まるにつれて、フォトリソグラフィ技術について、微細加工技術が求められている。この要求に対して、

従来の g 線（波長 436 nm）や i 線（波長 365 nm）よりも短波長である遠紫外線、KrF エキシマレーザー光（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザー光（波長 193 nm）を露光光源として利用することが試みられており、実用化されつつある。

【0003】

最近、さらなる超微細加工技術として真空紫外領域の F₂ レーザー光（波長 157 nm）を利用したプロセスが検討されつつあり、今後のテクノロジーロード 0.1 μm を目指した露光技術として有望視されている。

【0004】

一方、パターン形成においては、各波長のエネルギー線での透明性、解像度、感度、ドライエッチング耐性などの点で有利となる化学増幅型レジストが検討されている。化学増幅型レジストとは、たとえばポジ型の場合、アルカリ現像液に可溶な樹脂に酸の作用により脱保護するような置換基を導入して溶解抑制効果をもたせた樹脂と光、電子線などのエネルギー線の照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と称する）を含有する感エネルギー線組成物である。この組成物に光や電子線を照射すると、光酸発生剤から酸が生じ、露光後の加熱（post exposure bake。以下、「PEB」ということもある）により、溶解抑制効果を与えていた置換基を酸が脱保護する。その結果、露光部分がアルカリ可溶性となり、アルカリ現像液で処理することにより、ポジ型のレジストパターンが得られる。このとき、酸は触媒として作用し、微量で効果を発揮する。また PEB により酸の働きが活発になり、連鎖反応的に化学反応が促進され、感度が向上する。

【0005】

このような化学増幅型レジストに用いられる従来の樹脂の例としては、フェノール性樹脂の水酸基の一部または全部をアセタールやケタールなどの保護基で保護したもの（KrF レジスト）、メタクリル酸系樹脂のカルボキシル基に酸解離性のエステル基を導入したもの（ArF レジスト）などがあげられる。

【0006】

しかしながら、これら従来のレジスト用ポリマーは、真空紫外の波長領域では強い吸収をもち、より超微細パターン化プロセスとして利用が検討されている波

長 157 nm の F₂ レーザー光において透明性が低い（分子吸光度係数が大きい）という根本的な問題がある。したがって、F₂ レーザーで露光するためにはレジストの膜厚を極端に薄くする必要があり、実質上、単層の F₂ レジストとしての使用は困難である。

【0007】

ところで、R. R. Kunz、T. M. BloomsteinらはJournal of Photopolymer Science and Technology (Vol.12, No.4(1999)561-569) において157 nmでの各種材料の透明性を比較し、フルオロカーボン類が、透明性が良好であることが記載されており、F₂ レジストとしての可能性を示唆している。

【0008】

しかしながら、この報文には、既存のフルオロカーボン系ポリマーについて157 nmでの透明性が高いことが記載されているのみで、フッ素ポリマーの好ましい具体的な構造は記載されていない。また、たとえばポジ型やネガ型の化学増幅型レジストに必要な官能基を導入した含フッ素ポリマーについては透明性評価どころか合成すらなされていない。まして、化学増幅型レジストとして好ましい含フッ素ベースポリマー材料やそれを用いた好ましいレジスト組成物については全く示唆されておらず、フッ素ポリマーを用いてのF₂ レジストパターン形成の可能性については見出していない。

【0009】

その後、E. I. du Pont de Nemours and CompanyのA. E. Feiringらは、特定のフッ素ポリマーがF₂ レジスト用途として有用であることをW000/17712パンフレット（2000年3月30日公開）で示した。

【0010】

このパンフレットにおいては、フルオロオレフィンの構造単位と複環構造、主としてノルボルネンに由来する構造単位を有するフッ素ポリマーを用いることが記載されている。

【0011】

これらについてポジ型レジストに必要な酸解離性（または酸分解性）の官能基のフッ素ポリマーへの導入は従来のアクリル系、メタクリル系、ノルボルネン系

、ビニルエステル系のモノマーに酸解離性（または酸分解性）の官能基を導入した単量体を共重合することで実施している。

【0012】

更にその後、E. I. du Pont de Nemours and CompanyのA. E. Feiringらは、 $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ 含有のフッ素ポリマーが F_2 レジスト用途として有用であることをW000/67072パンフレット（2000年11月9日公開）で示した。

【0013】

本パンフレットにおいて $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ が $-CH_2OCH_2-$ の部位を介して結合したノルボルネンの構造単位が例示されている。さらに、レジストに用いるフッ素ポリマーの例示の一つとして $-C(Rf)(Rf')OH$ または $-C(Rf)(Rf')O-Rb$ を含むノルボルネン誘導体が記載されている。

【0014】

しかしながら、これらの先行文献はフルオロオレフィンの構造単位と主鎖に脂肪族単環構造を有する構造単位からなる含フッ素共重合体の利用については記載されておらず、さらには、脂肪族単環構造自体に、レジストとして必要な官能基を導入したものについても記載はされていない。

【0015】

さらに松下電器産業（株）の勝山らは、ハロゲン原子などを含むレジスト材料を用いて、 $1\text{ nm} \sim 180\text{ nm}$ 帯の波長の露光光でのパターン形成方法を提案している（特開2000-321774公報、2000年11月24日公開）。しかし、ハロゲン原子を含むレジスト用ベース樹脂として、 $-CH_2CF_3$ 基、 $-CH(CF_3)_2$ 基を側鎖に有するメタクリル酸エステル構造単位を有するメタクリル樹脂が記載されているのみであり、主鎖にフッ素原子を有するものは記載されていないし、主鎖に脂肪族単環構造を有するポリマーについての記載もない。さらには化学増幅型レジスト（ポジまたはネガ）として動作しうる官能基を脂肪族単環構造に有するポリマーについても具体的に記載されていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、重合体にノルボルネン骨格を導入することで耐ドライエッチング性が

向上することは従来から知られているが、従来のノルボルネン誘導体は透明性、特に真空紫外領域での透明性について、充分とは言えなかった。

【0017】

本発明者らは、テトラフルオロエチレンに代表されるフルオロオレフィン類が脂肪族単環構造の不飽和化合物（単量体）と良好な共重合性を有することを見出し、新規な含フッ素ポリマーを得た。従来、複環状の化合物に比べ、単環状の化合物は耐エッチング性が不十分であるとされていたが、本発明によってえられたフルオロオレフィンと脂肪族単環構造の不飽和化合物（単量体）の共重合体が、複環状の不飽和化合物、例えばノルボルネンを用いた場合と同等以上の耐ドライエッチング性を有することを見出した。

【0018】

また一方、真空紫外領域の透明性においてもノルボルネンを用いた場合と比べて、優れていることも見出せた。

【0019】

また、レジストとして必要な酸反応性の官能基の導入について検討した結果、酸反応性の官能基を有する特定のエチレン性単量体がフルオロオレフィン、単環構造の不飽和化合物（単量体）にさらに加えて、共重合性が良好なことを見出し、酸反応性の官能基の導入を可能にした。また更に、単環構造に直接酸反応性の官能基を導入した含フッ素重合体も見出し、特に、直接酸反応性の官能基を有し、部分的にフッ素を有する新規な単環構造の不飽和化合物も見出した。これら新規な単環構造の不飽和化合物を用いたフルオロオレフィンとの共重合体はレジスト用としたとき、優れた耐ドライエッチング性と高い透明性を兼ね備えたものである。

【0020】

本発明の第一の目的は、主鎖に脂肪族単環構造を有する新規な含フッ素重合体を提供することにある。

【0021】

本発明の第二の目的は、官能基を有する新規な脂肪族単環状の含フッ素不飽和化合物を提供することにある。

【0022】

第三の目的は、酸反応性基を有する脂肪族単環系含フッ素重合体と光酸発生剤を含み、F₂レーザーを光源としたパターン化プロセスに利用可能な化学増幅型のフォトレジスト組成物を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行なった結果、新規な脂肪族単環状の含フッ素不飽和化合物および主鎖に脂肪族単環構造を有する新規な含フッ素重合体を見出し、レジスト用重合体としても有用であることを見出した。

【0024】

すなわち本発明者らは、テトラフルオロエチレンに代表されるフルオロオレフィン類と炭化水素単環状の不飽和化合物との共重合を種々検討した結果、主鎖に環を構成できる特定の炭化水素単環状不飽和化合物が、炭素数2ないし3のフルオロオレフィン類と共重合性が良好であることを見出し、新規な含フッ素重合体を見出した。

【0025】

本発明の新規な含フッ素重合体の第一は、式 (Ma) :



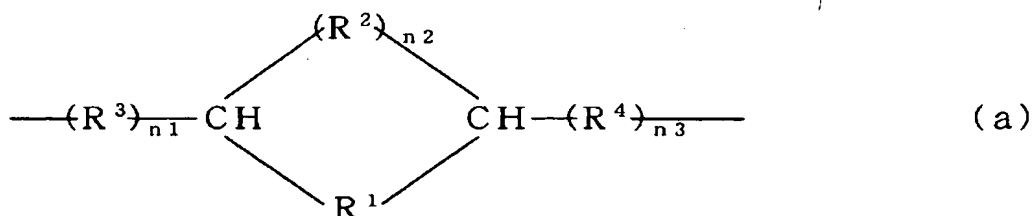
[式中、

構造単位M1が、炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位M2aが、式 (a) :

【0026】

【化14】



【0027】

(式中、 R^1 は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が1～8の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が2～8のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基； R^2 は環を形成する炭素数が1～3のアルキレン基； R^3 および R^4 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数が1または2の二価のアルキレン基； n_1 、 n_2 、 n_3 は同じかまたは異なり、いずれも0または1)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位、
構造単位Nは構造単位M1、M2aと共重合可能な単量体に由来する構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2aを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体に関する。

【0028】

本発明の新規な含フッ素重合体の第二は、式(Mb)：



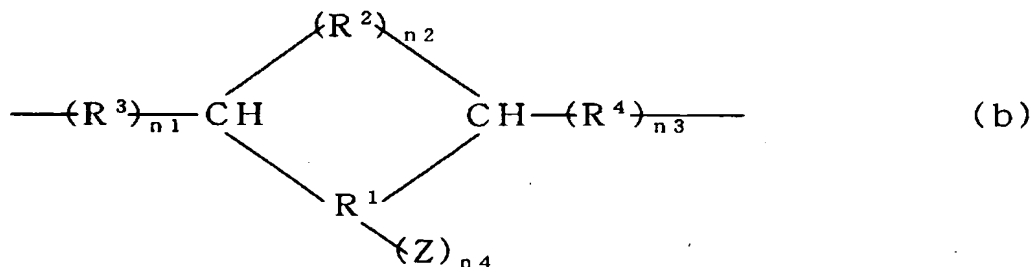
[式中、

構造単位M1、構造単位Nは前記式(Ma)と同じ、

構造単位M2bは式(b)：

【0029】

【化15】

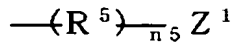


【0030】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n_1 、 n_2 、 n_3 は前記式(a)と同じ；
Zは同じかまたは異なり、いずれも

【0031】

【化16】



【0032】

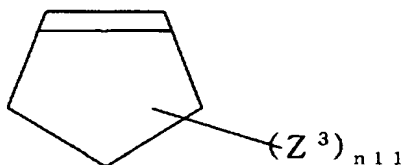
(式中、 Z^1 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基； R^5 は二価の有機基； n_5 は0または1)； n_4 は1～3の整数)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2bを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体に関する。

【0033】

本発明の第二は、式(1)：

【0034】

【化17】



(1)

【0035】

[式中、 Z^3 は同じかまたは異なり、いずれも $-Rf^3-Z^4$ (Z^4 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基； Rf^3 は炭素数1～30のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基)、 n_{11} は1～4の整数]で示される新規な含フッ素不飽和環状化合物に関する。

【0036】

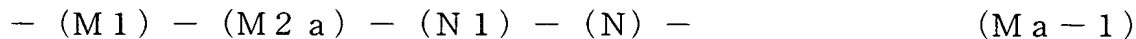
本発明の第三は、(A) OH基、COOH基および／または酸で解離してOH基またはCOOH基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

該含フッ素重合体 (A) が、式 (Ma-1) :



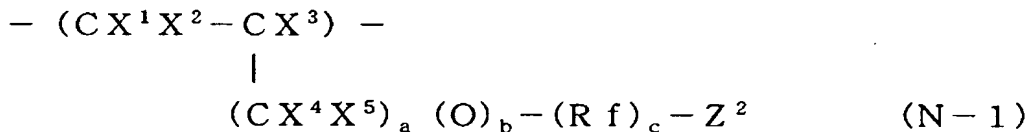
[式中、

M1、M2aは前記式 (Ma) と同じ；

構造単位 N1は式 (N-1) :

【0037】

【化18】



【0038】

(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF；X³はH、F、CH₃またはCF₃；X⁴およびX⁵は同じかまたは異なり、いずれもH、FまたはCF₃；Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1～3の整数；bおよびcは同じかまたは異なり、いずれも0または1；Z²はOH、CH₂OH、COOH、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位；

構造単位Nは構造単位M1、M2a、N1と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～98モル%、構造単位M2aを1～98モル%、構造単

位 N1 を 1 ～ 98 モル%、構造単位 N を 0 ～ 97 モル% 含む主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち、官能基として OH 基、COOH 基を有するものおよび／または酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

【0039】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の新規な含フッ素重合体の第一について説明する。

【0040】

本発明の新規な含フッ素重合体の第一は前記のとおり、式 (Ma) :



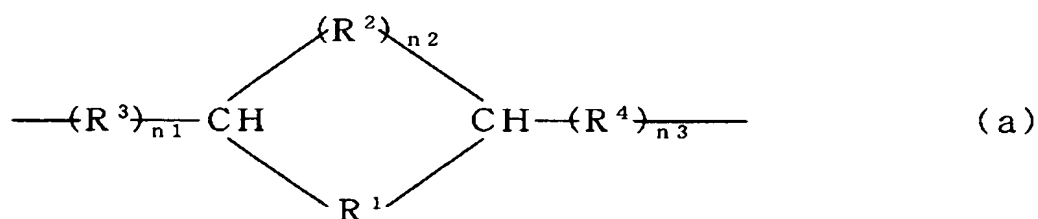
[式中、

構造単位 M1 が、炭素数 2 または 3 のエチレン性単量体であって少なくとも 1 個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位 M2a が、式 (a) :

【0041】

【化19】



【0042】

(式中、R¹は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が 1 ～ 8 の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が 2 ～ 8 のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の炭化水素基；R²は環を形成する炭素数が 1 ～ 3 のアルキレン基；R³および R⁴は同じか異なり、いずれも炭素数が 1 または 2 の二価のアルキレン基；n₁、n

2、 n_3 は同じかまたは異なり、いずれも0または1)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位、
構造単位Nは構造単位M1、M2aと共重合可能な単量体に由来する構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2aを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体である。

【0043】

単環構造を構成する構造単位M2aにおいて、二価の炭化水素基 R^1 、 R^2 で環を構成し、 R^2 は含まず、二価の炭化水素基 R^1 の両隣の炭素原子同士が結合しているも良い。

【0044】

構造単位M2aにおける二価の炭化水素基 R^1 は環を構成する炭素数で1～8の二価の炭化水素基であって、含まれる水素原子が炭化水素基（例えば炭素数1～5のアルキル基）や含フッ素アルキル基（例えば炭素数1～5のエーテル結合を含んでいても良い含フッ素アルキル基やエーテル結合を含んでいても良いパーフルオロアルキル基など）に置換していても良い。また、 R^1 中には不飽和結合を含んでいても良い。

【0045】

二価の炭化水素基 R^1 はエーテル結合を含んでいても良く、その場合、環を構成する炭素原子と酸素原子との合計が2～8個の基である。これらの R^1 も同様に含まれる水素原子が上記と同様な炭化水素基や含フッ素アルキル基に置換していても良く、また、不飽和結合を含んでいても良い。

【0046】

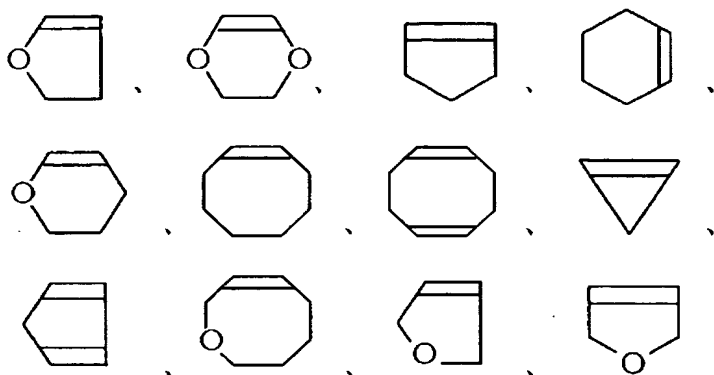
本発明の第一の含フッ素重合体において、環を形成する構造単位M2aは官能基を含まないものである。

【0047】

構造単位M2aは、基本的には、

【0048】

【化20】



【0049】

の脂肪族単環状の不飽和化合物に由来する構造単位が、好ましくあげられ、これらの二重結合炭素以外に含まれる水素原子を炭化水素基（例えば炭素数1～5のアルキル基）や含フッ素アルキル基（例えば炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基やエーテル結合を含んでも良いパーフルオロアルキル基など）に置換したものも含まれる。

【0050】

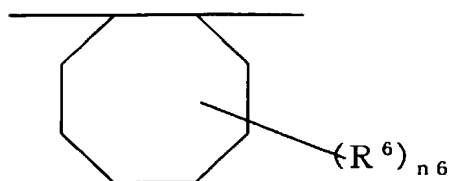
これらの中でも、3員環（式（a）において、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも0で R^1 の環を構成する炭素数が1）、5員環（式（a）において、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも0で R^1 の環を構成する炭素数が3）、8員環（式（a）において、 n_1 、 n_2 、 n_3 がいずれも0で R^1 の環を構成する炭素数が6）を構成する不飽和化合物がフルオロオレフィン類と共重合性が良好な点で好ましく、中でも3員環、8員環が特に好ましい。

【0051】

より具体的には、構造単位M2aが、式（a-1）：

【0052】

【化 2 1】



(a-1)

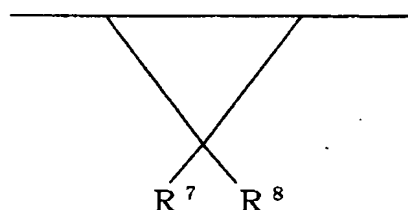
【0053】

(式中、 R^6 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基；炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの； n_6 は0または1～12の整数)で示される構造単位、

さらには、構造単位M2 aが、式(a-2)：

【0054】

【化 2 2】



(a-2)

【0055】

(式中、 R^7 、 R^8 は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基から選ばれるもの)で示される構造単位であるのが好ましい。

【0056】

本発明の新規な含フッ素重合体の第二は前記のとおり、式(Mb)：

— (M1) — (M2 b) — (N) — (Mb)

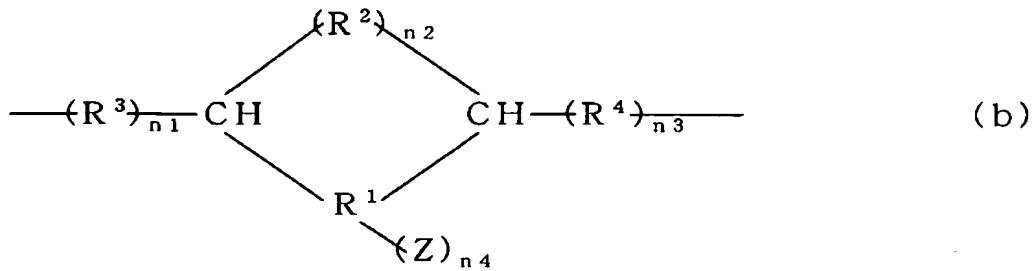
[式中、

構造単位M1、構造単位Nは前記式(Ma)と同じ、

構造単位M2 bは式(b)：

【0057】

【化 2 3】

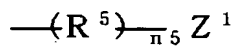


【0058】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ は前記式(a)と同じ；
 Z は同じかまたは異なり、いずれも

【0059】

【化 2 4】



【0060】

(式中、 Z^1 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基； R^5 は二価の有機基； $n5$ は0または1)； $n4$ は1～3の整数)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2bを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体である。

【0061】

これらの含フッ素重合体は、前述の環構造を有する構造単位M2aと同等の環構造を形成する炭素原子に官能基を有する部位Zを導入したものであって、レジスト用途として必要な感光性やその他用途においても種々の有用な機能をポリマーに付与できるものである。

【0062】

特に、レジスト用途においては、環構造に直接官能基を導入することで、耐ド

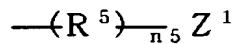
ライエッチング性、透明性に優れた重合体となり得る点で好ましい。

【0063】

官能基を有する部位 Z は、式：

【0064】

【化25】



【0065】

で示され、官能基 Z^1 は、OH 基、COOH 基、カルボン酸誘導体、酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも 1 種の官能基である。

【0066】

そのうち、カルボン酸誘導体は具体的にはカルボン酸エステル類、カルボン酸ハライド類、酸アミド類から選ばれ、好ましくはカルボン酸エステル類であり、例えば、 ---COOR^{10} (R^{10} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基) から選ばれる。

【0067】

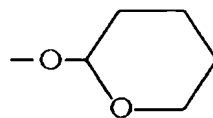
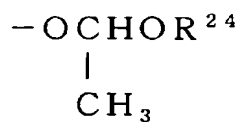
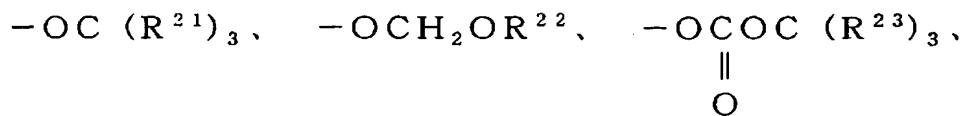
酸と反応して ---OH 基、 ---COOH 基に変化させることができる保護基 (---P) で前記官能基を保護した官能基 (---O---P 、 ---COO---P と略す) は、例えばポジ型レジストの用途に使用する場合必要となる官能基であり、酸と反応する前は、ポリマー全体としてその保護基の作用でアルカリ現像液に不溶であるが、光酸発生剤からでる酸と反応して保護基 (---P) がはずれ、OH 基および／または COOH 基に変化し、アルカリ現像液に可溶化させる機能を有するものである。

【0068】

具体的には酸と反応して ---OH 基に変化する保護基を有する官能基 (---O---P) としては、

【0069】

【化26】



【0070】

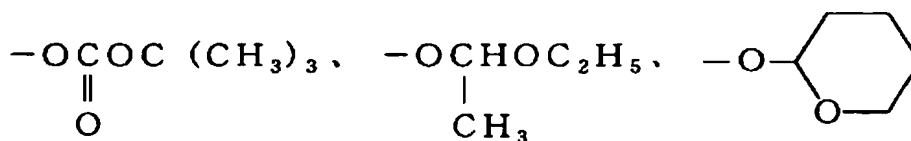
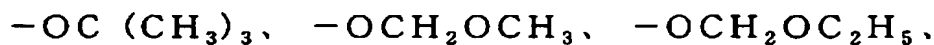
(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のアルキル基)で示される基が好ましくあげられる。

【0071】

より具体的には、

【0072】

【化27】

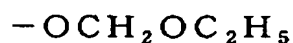
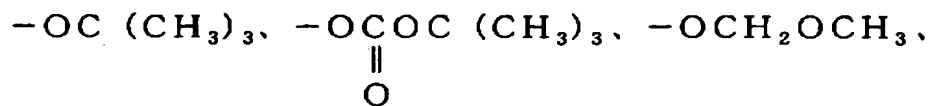


【0073】

が好ましく例示でき、なかでも酸反応性が良好な点で、

【0074】

【化28】



【0075】

が好ましく、さらに透明性が良好な点で、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$

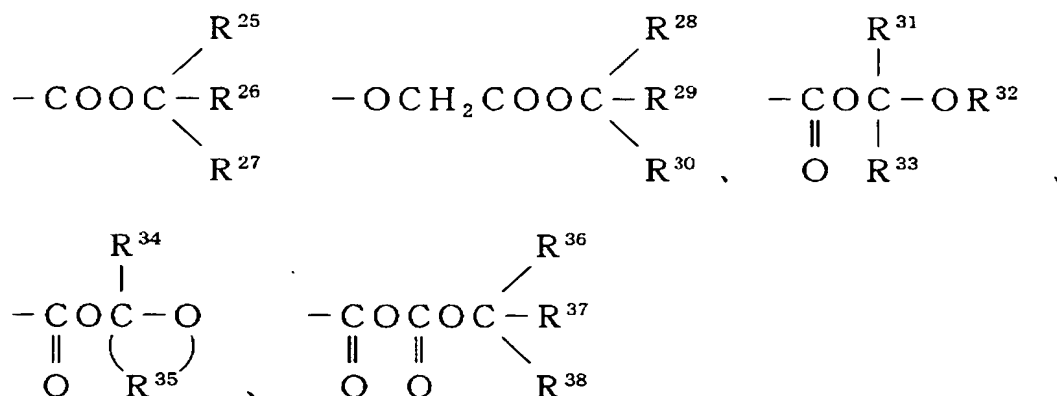
、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ が好ましい。

【0076】

酸と反応して $-\text{COOH}$ 基に変化する保護基を有する官能基 ($-\text{COO}-\text{P}$) としては、

【0077】

【化29】

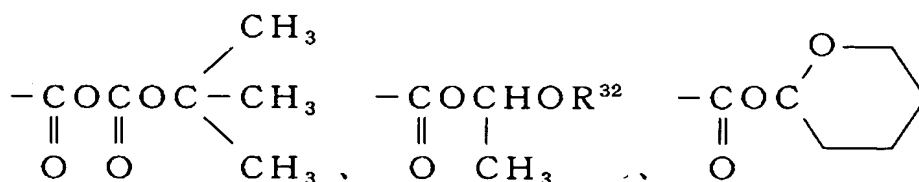
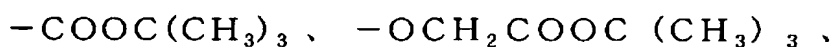


【0078】

(式中、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～10の炭化水素基； R^{33} 、 R^{34} は同じかまたは異なり、いずれもHまたは炭素数1～10の炭化水素基； R^{35} は炭素数2～10の2価の炭化水素基) などがあげられ、より詳しくは

【0079】

【化30】



(R^{32} は上記式と同じ)

【0080】

などが好ましくあげられる。

【0081】

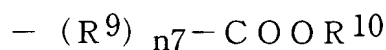
官能基を有する部位 Z において R⁵は有していても良いし、有さずに、官能基 Z¹が環構造に直接結合していても良い。

【0082】

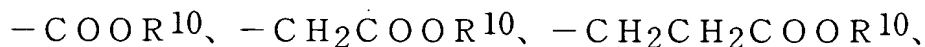
R⁵を有する場合、二価の有機基から選ばれるものであれば良く、具体的にはエーテル結合を有していても良い炭素数 1～30 の二価の炭化水素基、エーテル結合を有する二価の含フッ素アルキレン基が好ましい。

【0083】

官能基を有する部位 Z は具体的には、式：



(式中、R⁹は炭素数 1～10 のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数 1～10 のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基；R¹⁰は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基；n₇は 0 または 1) が好ましく、より詳しくは、



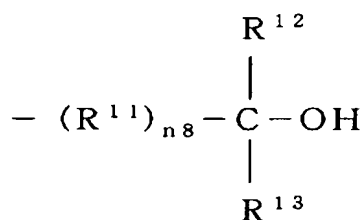
などがあげられる。

【0084】

また、Z は式：

【0085】

【化 31】

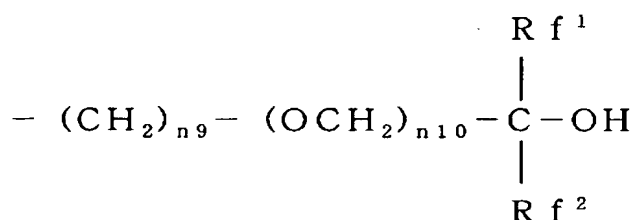


【0086】

(式中、R¹¹は炭素数1～5のエーテル結合を有しても良いアルキレン基、炭素数1～5のエーテル結合を有してもよい含フッ素アルキレン基; R¹²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; R¹³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; n₈は0または1)のアルコール構造が好ましく、なかでも、フッ素原子を有するもの、例えば式:

【0087】

【化32】



【0088】

(式中、R f¹はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; R f²は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; n₉は0または1～5の整数; n₁₀は0または1)で示される構造が、レジスト用途とした場合、透明性と現像液への溶解性の面で好ましい。

【0089】

上記含フッ素アルコール構造の中でもさらに、R f¹、R f²が同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることが、透明性と現像液への溶解性の面で好ましい。

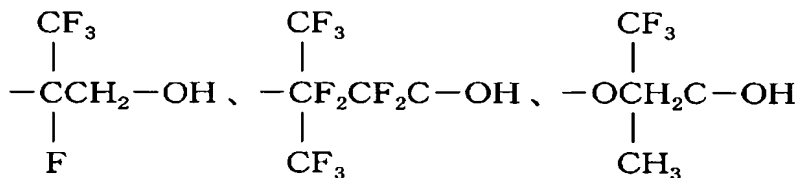
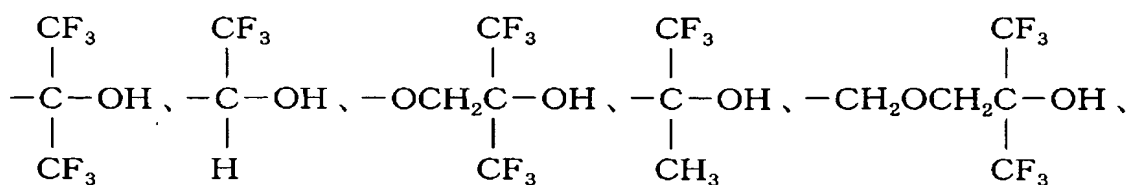
【0090】

アルコール構造の具体例としては、

【0091】

【化 3 3】

—OH、—CH₂OH、—CH₂CH₂OH、—CF₂CF₂CH₂OH、



【0092】

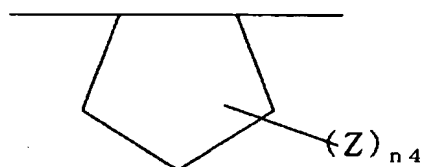
などが好ましい具体例である。

【0093】

本発明の第二の含フッ素重合体において、環を形成する構造単位M2bの好ましい具体例は、式(b-1)：

【0094】

【化 3 4】



(b-1)

【0095】

(式中、Z、n4は式(b)と同じ)で示される構造単位であり、含まれる官能基を有する部位は、前述のものと同様のものが好ましい具体例として例示できる。

【0096】

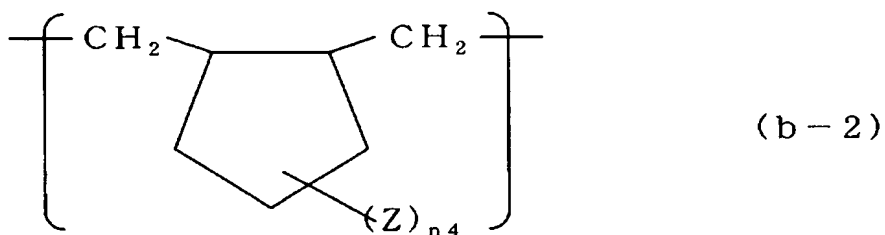
また、本発明者らは、官能基を有する特定のジアリル化合物がフルオロオレフィンと環化共重合し主鎖に単環構造を有する含フッ素共重合体をえられることを見出した。

【0097】

それによって、式 (b-2) :

【0098】

【化35】

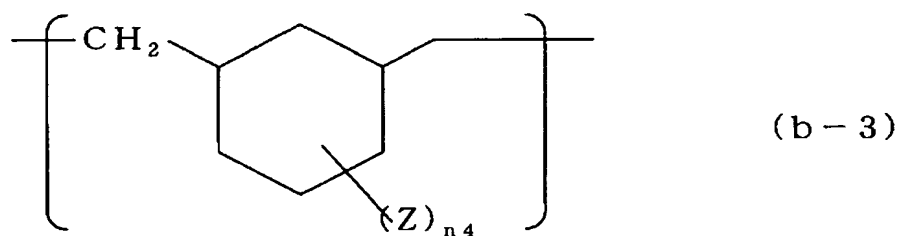


【0099】

および/または式 (b-3) :

【0100】

【化36】



【0101】

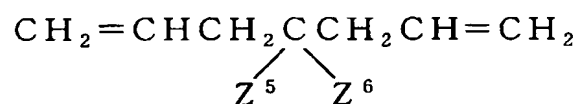
(式中、Z、n4は前記と同じ) の構造単位がえられる。

【0102】

具体的には、ジアリル化合物として例えば、

【0103】

【化37】



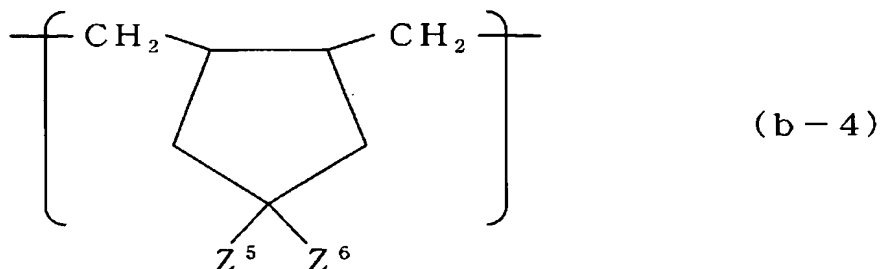
【0104】

(式中、Z⁵は前述のZと同じZ⁶はHまたは前述のZと同じ) で示されるジアリ

ル化合物を用いフルオロオレフィン類と環化共重合すると、式 (b-4) :

【0105】

【化38】

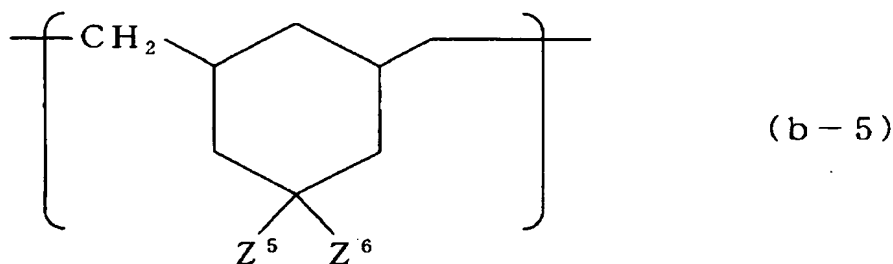


【0106】

および/または式 (b-5) :

【0107】

【化39】



【0108】

(式中、Z⁵、Z⁶は上記と同じ)

などの構造単位がえられる。

【0109】

より具体的には上記式 (b-4)、(b-5) において、Z⁵、Z⁶が同じかまたは異なり、いずれも COOH またはカルボン酸誘導体から選ばれる少なくとも 1 種であることが共重合性の点で好ましい。

【0110】

カルボン酸誘導体としては、カルボン酸エステル類、酸ハライド、酸アミドから選ばれるものが好ましい。

【0111】

本発明の含フッ素重合体において、フルオロオレフィンに由来する構造単位M1は炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位であり、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどがあげられる。

【0112】

なかでも、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンに由来する構造単位が好ましく、レジスト用途として透明性や耐ドライエッチング性を改善できる点で好ましい。

【0113】

本発明の式(Ma)、(Mb)の重合体において、各構造単位の組成比率は、構造単位M1; 1~99モル%、構造単位M2aまたはM2b; 1~99モル%、構造単位N; 0~98モル%含むものであれば良いが、好ましくは(M1)+(M2a)=100モル%、または(M1)+(M2b)=100モル%としたとき、(M1)/(M2a)または(M1)/(M2b)が80/20~20/80モル%比であることが好ましく、より好ましくは70/30~30/70モル%比、さらには60/40~40/60モル%比である。

【0114】

本発明者らはフルオロオレフィン、これまで述べた単環構造を形成できる単量体に加えて官能基を有する特定のエチレン性単量体が共重合可能であることを見出し、それによって、主鎖に単環構造を有する含フッ素重合体に官能基を導入することができた。

【0115】

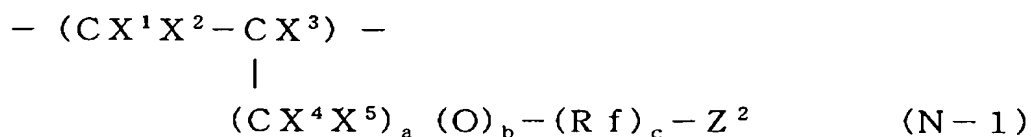
レジスト用途として必要な感光性やその他用途においても種々の有用な機能を重合体に付与できるものである。

【0116】

フルオロオレフィンおよび単環構造を形成する単量体と共重合される官能基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位としては、式(N-1):

【0117】

【化40】



【0118】

(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、いずれもH、Fまたは CF_3 ；Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1～3の整数；bおよびcは同じかまたは異なり、いずれも0または1； Z^2 はOH、 CH_2O H、COOH、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である。

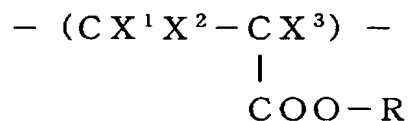
【0119】

例えば、つぎのものが例示される。

①アクリル系単量体から誘導される構造単位

【0120】

【化41】



【0121】

(式中、 X^1 、 X^2 は同じかまたは異なり、いずれもHまたはF； X^3 は同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、 CH_3 、または CF_3 ；Rは水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ

素アリール基から選ばれるもの)

上式において、 $-R$ は具体的には、
水素原子、

$-C(CH_3)_3$ 、

$-CH_2CH_2OH$ 、

$-(CH_2)_m(CF_2)_n-F$ 、

$-(CH_2)_m(CF_2)_n-H$ 、

$-(CH_2)_m(CF_2)_n-Cl$

(ただし $m: 1 \sim 5$ の整数、 $n: 1 \sim 10$ の整数)、

$-CH(CF_3)_2$ 、

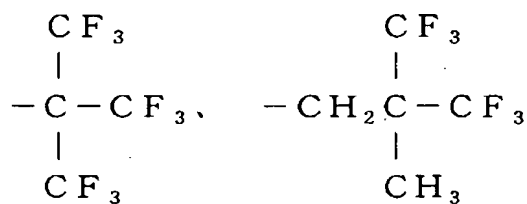
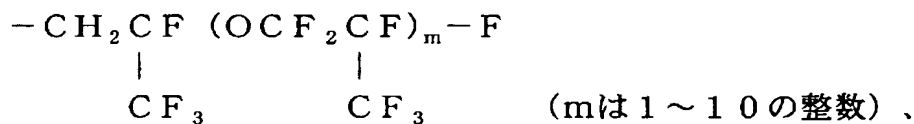
$-CH_2CFHCF_3$ 、

$-(CH_2)_m(CF_2)_n-CF(CF_3)_2$ 、

(m は $1 \sim 5$ の整数、 n は $1 \sim 10$ の整数)

【0122】

【化42】



【0123】

などが好ましくあげられる。

【0124】

具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α フルオロアクリル酸、 α トリフルオロメチルアクリル酸、アクリル酸エステル類、 α フルオロアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、 α トリフルオロメチルアクリル酸エステ

ル類のほか、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド類、メタアクリルアミド類などがあげられる。

【0125】

これらから誘導される構造単位を導入することで溶剤への可溶性、光酸発生剤を介しての感光性、基材との密着性、光酸発生剤、その他添加剤との相溶性を向上させることができ、好ましい。

【0126】

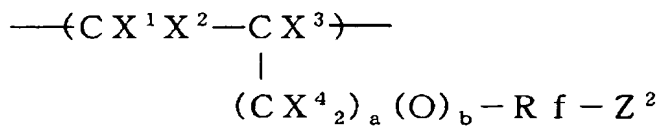
なかでも、X¹、X²、X³のいずれか少なくとも1種にフッ素原子、トリフルオロメチル基を含むものが透明性や、耐エッチング性の面で好ましく、特に、X³がフッ素原子またはトリフルオロメチル基であるものが好ましい。

【0127】

②官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位

【0128】

【化43】



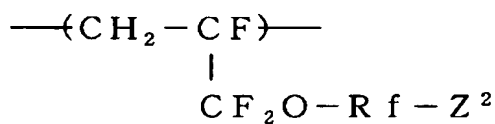
【0129】

(式中、X¹、X²、X³、X⁴、a、b、Rf、Z²は前記式(N-1)と同じ)
で示される構造単位であり、

なかでも

【0130】

【化44】



【0131】

(式中、Rf、Z²は式(N-1)と同じ)

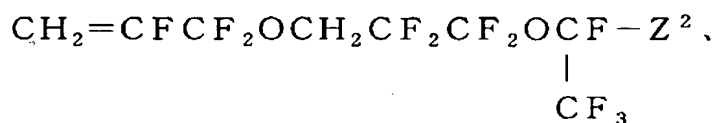
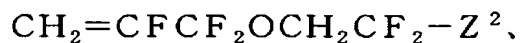
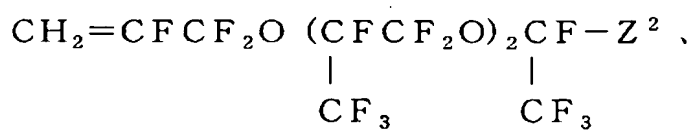
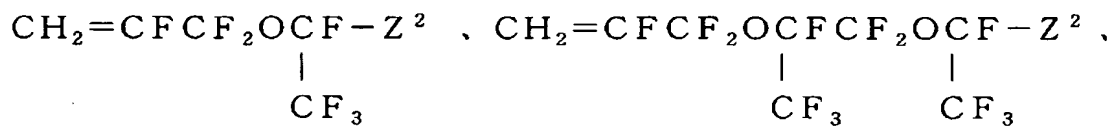
で示される構造単位が好ましい。

【0132】

より具体的には、

【0133】

【化45】

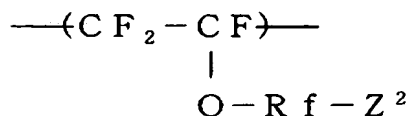


【0134】

などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。
また、式：

【0135】

【化46】



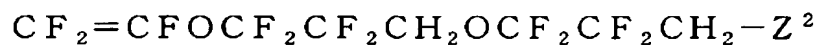
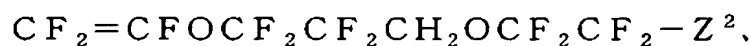
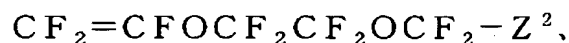
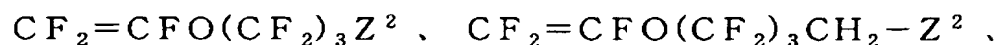
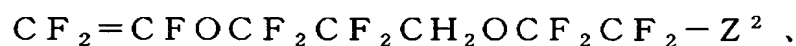
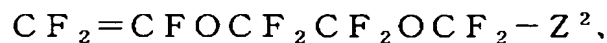
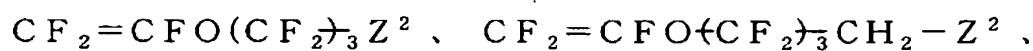
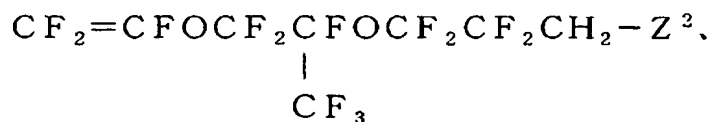
【0136】

(式中、Rf、Z²は式(N-1)と同じ)

で示される構造単位も好ましく例示でき、より具体的には、

【0137】

【化47】



【0138】

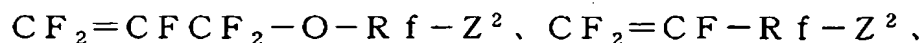
などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

【0139】

その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

【0140】

【化48】



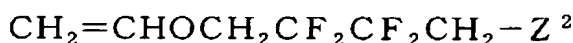
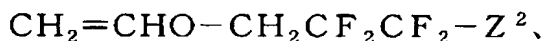
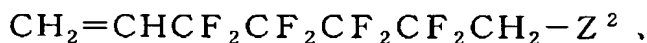
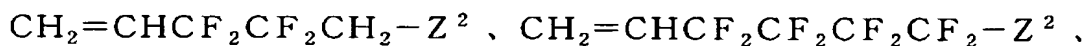
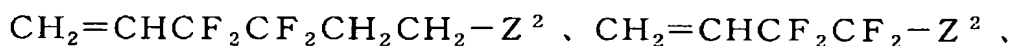
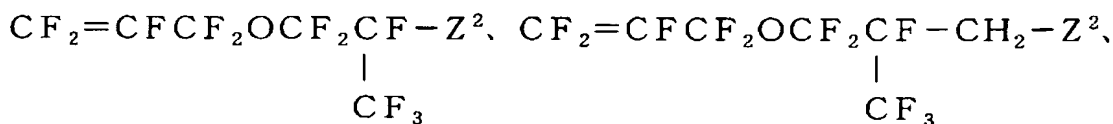
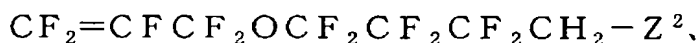
【0141】

(R^f、Z²は式(N-1)と同じ)

などの単量体から誘導される構造単位があげられ、より具体的には、

【0142】

【化49】



【0143】

などがあげられる。

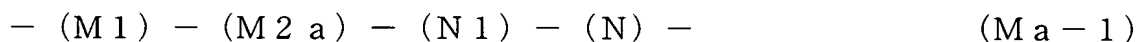
【0144】

上記の構造単位N1のそれぞれに含まれる官能基Z²は前述の官能基Z¹の例示と同様なものが好ましく例示できる。

【0145】

本発明の官能基含有の構造単位N1を含む含フッ素重合体は、式(Ma-1)

:

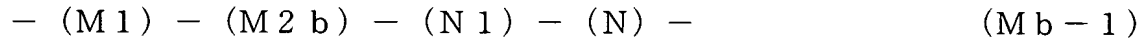


(式中、M1、M2aは前記式(Ma)と同じ、構造単位N1は、前記式(N-1)と同じ)であり、M1、M2a、N1の各構造単位は前述の好ましい具体例

と同様なものが好ましく例示される。

【0146】

また更に、官能基を有する構造単位N1は、環状に官能基を有する含フッ素重合体にさらに導入しても良く、つまり、式(Mb-1)：



(式中、M1、M2bは前記式(Ma)と同じ、構造単位N1は、前記式(N-1)と同じ)であり、M1、M2b、N1の各構造単位は前述の好ましい具体例と同様なものが好ましく例示される。これら式(Mb-1)の重合体は、より多くの含有量の官能基を導入でき、レジスト用途として用いた場合も解像度を改善できる点で好ましい。

【0147】

本発明の式(Ma-1)、(Mb-1)の重合体において、各構造単位の組成比率は、構造単位M1；1～98モル%、構造単位M2aまたはM2b；1～98モル%、構造単位N1；1～98モル%、構造単位N；0～97モル%含むものであれば良いが、好ましくは(M1)+(M2a)+(N1)=100モル%、または(M1)+(M2b)+(N1)=100モル%としたとき、(M1)+(M2a)/(N1)または(M1)+(M2b)/N1が99/1～20/80モル%比であり、好ましくは95/5～30/70モル%比、さらには、90/10～40/60モル%比である。

【0148】

本発明の式(Ma)、(Mb)、(Ma-1)、(Mb-1)において構造単位Nは、他の構造単位と共重合可能な構造単位であり、任意成分である。

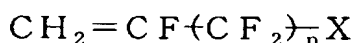
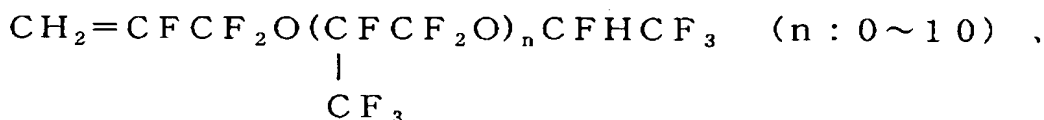
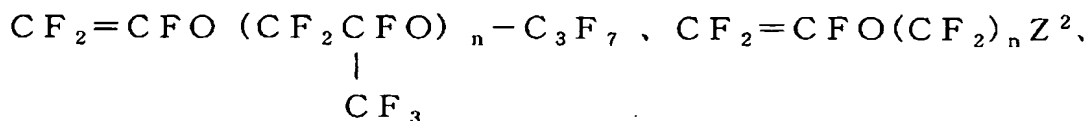
【0149】

任意成分として利用できるものとしては、例えば、

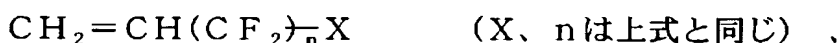
- ①含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位、たとえば

【0150】

【化50】



(XはH、F、Clから選ばれるもの、n: 2~10) ,



【0151】

などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

②フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

透明性や耐ドライエッチング性を悪化(高屈折率化)させない範囲でフッ素原子を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位を導入してもよい。

【0152】

それによって、基材密着性を改善したり、汎用溶剤への溶解性が向上したり、たとえば光酸発生剤や必要に応じて添加する添加剤との相溶性を改善できるので好ましい。

【0153】

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、

αオレフィン類:

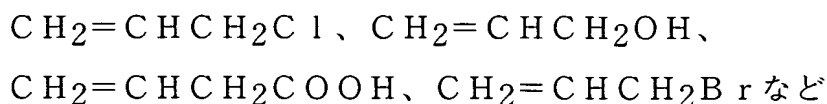
エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体:

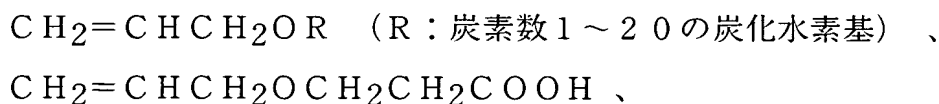


など

アリル系単量体:

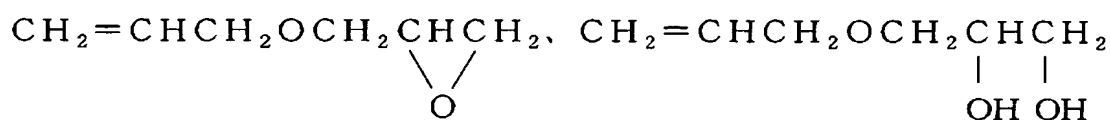


アリルエーテル系単量体:



【0154】

【化51】



【0155】

本発明の式 (Ma)、(Mb)、(Ma-1)、(Mb-1) の含フッ素重合体の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で 500~1000000 の範囲から選択できるが、好ましくは 1000~700000、さらに好ましくは 2000~500000 程度であり、低すぎる分子量は得られる重合体被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは 300000 以下、特に好ましくは、200000 以下である。

【0156】

本発明の式 (Ma)、(Mb)、(Ma-1)、(Mb-1) の含フッ素重合体を得る方法は、あらゆる方法が利用可能であるが、例えばそれぞれ構成単位に相当するフルオロオレフィン (M1)、単環構造を有する不飽和化合物または環化重合可能なジエン化合物 (M2)、必要に応じて官能基含有エチレン性単量体 (N1)、および任意成分 (N) に相当する単量体を、公知の種々の方法で共重合することで得られる。重合方法はラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点

、工業化しやすい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。

【0157】

すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込み単量体の組成によって制御可能である。

【0158】

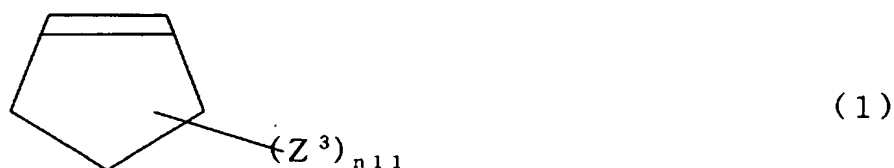
本発明の第二は、官能基を有する新規な脂肪族単環状の含フッ素不飽和化合物に関するものである。

【0159】

本発明の新規な含フッ素不飽和環状化合物は、式(1)：

【0160】

【化52】



【0161】

[式中、 Z^3 は同じかまたは異なり、いずれも $-Rf^3-Z^4$ (Z^4 はOH基、COOH基、カルボン酸誘導体、酸と反応してOH基、COOH基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基； Rf^3 は炭素数1～30のエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基)； $n+1$ は1～4の整数]で示される化合物である。

【0162】

本発明の式(1)の化合物は官能基を有する含フッ素不飽和環状化合物であり、環構造に結合した官能基を含む部位 Z^3 は含フッ素アルキレン基 Rf^3 を含むことを特徴とする。これによってフルオロオレフィン類との共重合性がさらに良好

なものとなり、またえられた含フッ素重合体の透明性も優れたものとなるため、好ましいものである。

【0163】

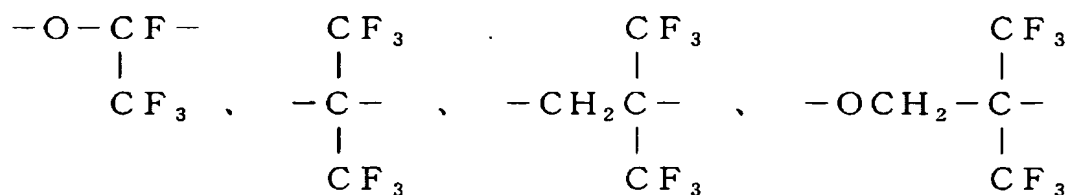
官能基 Z^4 は具体的には、前述の含フッ素重合体における、式(b)の構造単位に含まれる官能基 Z^1 のものと同様のものが好ましい具体例としてあげられる。

【0164】

含フッ素アルキレン基 R^3 の好ましくは、
 $-(CF_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_m-(CF_2)_n-$ (式中、 m 、 n は1~10の整数)、

【0165】

【化53】



【0166】

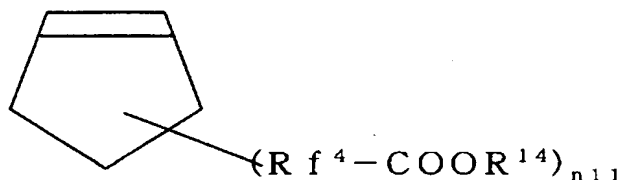
などが例示される。

【0167】

本発明の含フッ素不飽和環状化合物の好ましい第一は、式(2)：

【0168】

【化54】



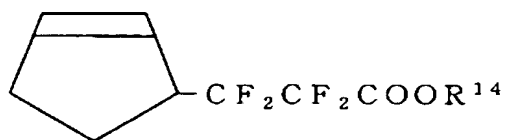
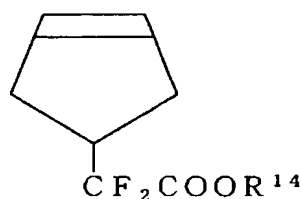
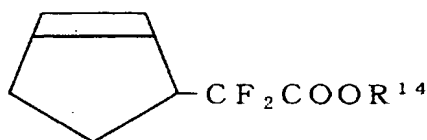
【0169】

(式中、 R^f は炭素数1～10のエーテル結合を有していても良いパーフルオロアルキレン基； R^{14} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基； n は式(1)と同じ)であり、

具体例としては

【0170】

【化55】



【0171】

などがあげられる。

【0172】

これら不飽和環状化合物はいかなる方法で合成しても良いが、例えば以下の方法で合成することができる。

【0173】

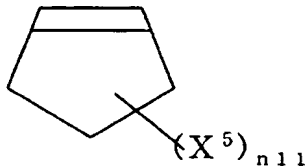
まず、ハロゲン化物、 $X^4-R^f-COOR^{14}$ (X^4 は臭素またはヨウ素原子から選ばれるもの) に亜鉛、マグネシウムまたはLiのような金属を直接、またはそれら金属からなるグリニヤール試薬やアルキルリチウム化合物などの有機金属化合物を低温で作用させ、含フッ素アルキル化剤： $X^4MR^f-COOR^{14}$ (X^4 は臭素またはヨウ素原子、Mは金属) を製造する。

【0174】

次にシクロペンテンのハロゲン化物：

【0175】

【化 5 6】



【0176】

(X⁵は塩素、臭素、ヨウ素原子から選ばれるもの)

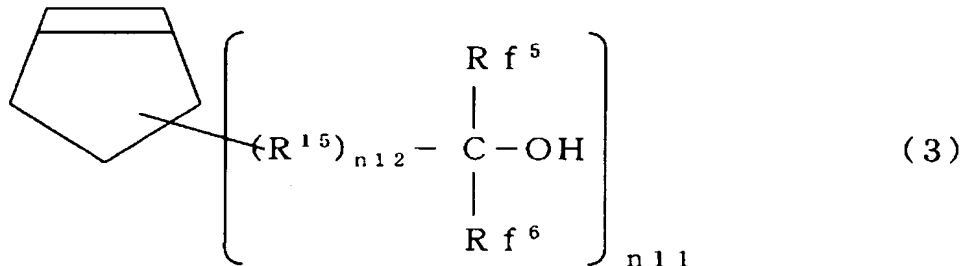
に予め製造した含フッ素アルキル化剤: X⁴MR^{f4}-COOR¹⁴を低温で反応させることによって相当するカルボン酸またはカルボン酸誘導体含有の含フッ素シクロペンテン化合物を得ることができる。

【0177】

本発明の含フッ素不飽和環状化合物の好ましい第二は、式 (3) :

【0178】

【化 5 7】



【0179】

(式中、R¹⁵は炭素数1～5のエーテル結合を有していても良いアルキレン基、炭素数1～5のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキレン基; R^{f5}はエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; R^{f6}は水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはエーテル結合を有していてもよい炭素数1～10の含フッ素アルキル基; n₁₂は0または1; n₁₁は式(1)と同じ)

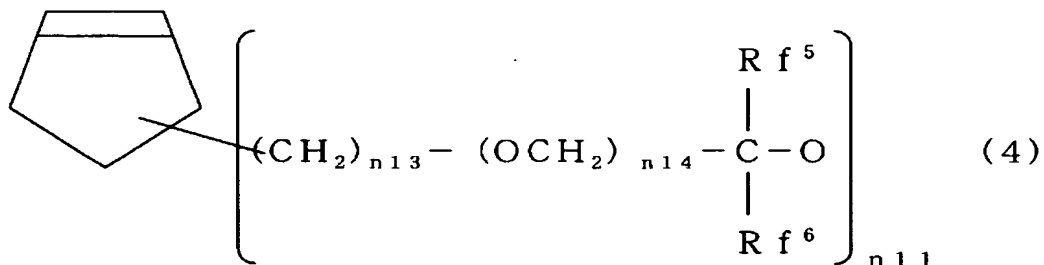
で示される含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物である。

【0180】

なかでも好ましくは式 (4) :

【0181】

【化58】



【0182】

(式中、 Rf^5 、 Rf^6 は前記式と同じ； $n13$ は0または1～5の整数； $n14$ は0または1； $n11$ は式(1)と同じ)で示される含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物である。

【0183】

さらに、 Rf^5 、 Rf^6 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0184】

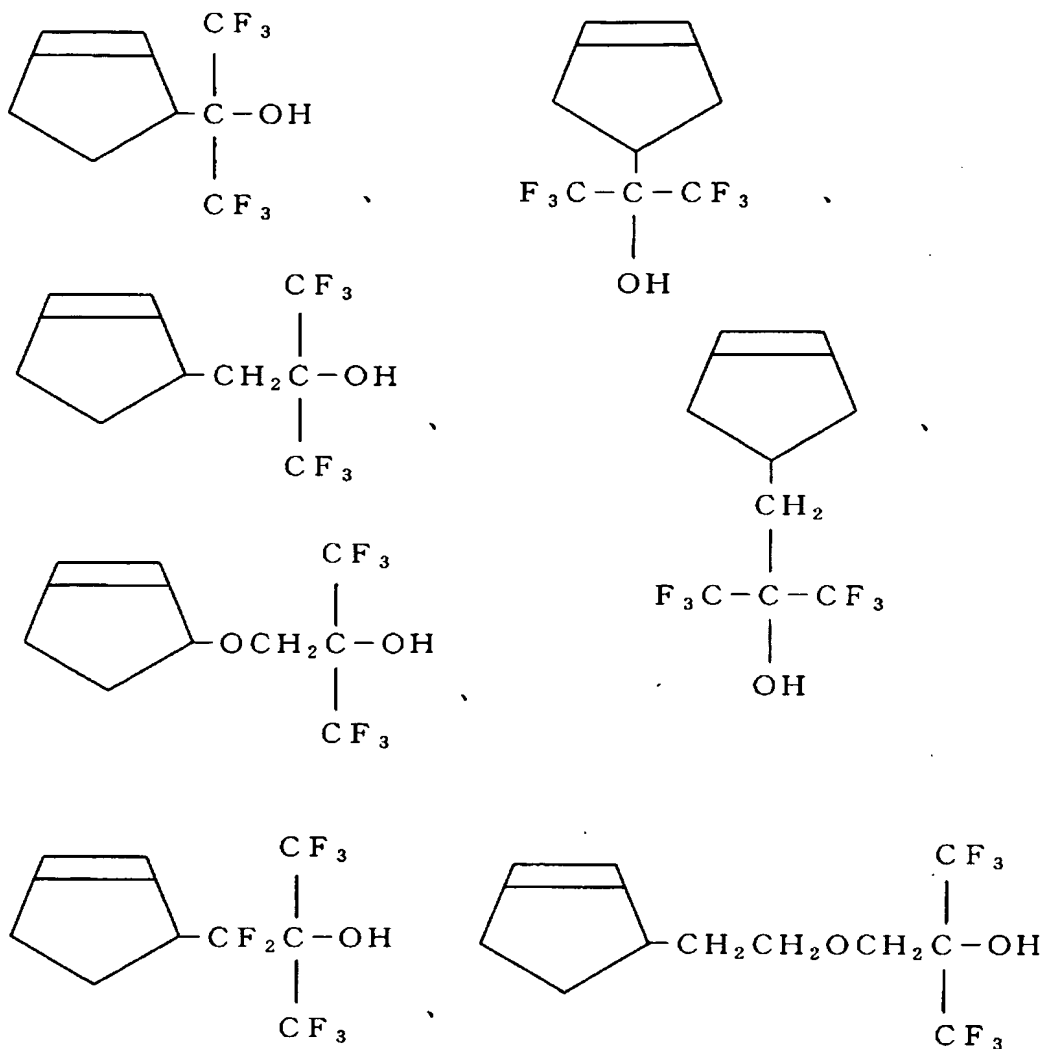
これら含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物は、共重合することでえられるポリマーに特に高い透明性を付与することができる点で、OH基の酸性度が高く現像液に対する溶解性も付与できる点で、レジスト用途として特に有用な単量体である。

【0185】

これら含フッ素アルコール構造を有するシクロペンテン化合物の具体例としては、

【0186】

【化59】



【0187】

などがあげられる。

【0188】

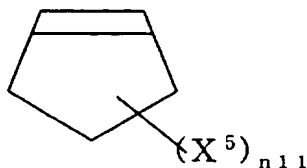
これら不飽和環状化合物はいかなる方法で合成しても良いが、例えば以下の方法で合成することができる。

【0189】

まずシクロペンテンのハロゲン化物：

【0190】

【化 60】



【0191】

(X^5 は塩素、臭素、ヨウ素原子から選ばれるもの)

にマグネシウム金属を直接作用させ、シクロペンテンマグネシウムハライド（グリニヤール試薬）を合成し、そこにヘキサフルオロアセトンに反応させることによって得ることができる。

【0192】

本発明の第三は、酸反応性基を有する脂肪族単環系含フッ素重合体と光酸発生剤を含み、 F_2 レーザーを光源としたパターン化プロセス化に利用可能な化学増幅型のフォトレジスト組成物に関するものである。

【0193】

化学増幅型フォトレジストは樹脂（重合体）成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理（post exposure bake：以下PEBと略す）によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。また化学増幅型のネガ型フォトレジストは、一般に樹脂成分が酸で縮合反応できる官能基を有し、かつアルカリ可溶性であり、この樹脂成分および酸発生剤に加えて、架橋剤を含有するものである。

【0194】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型、ネガ型に対応できるものであり、

(A) OH基、COOH基および／または酸で解離してOH基またはCOOH基に変化させることができる基を有する含フッ素重合体、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤

からなる組成物であって、

該含フッ素重合体 (A) が、前述の主鎖に脂肪族単環構造を有する重合体のうち官能基として OH 基、COOH 基を有するものおよび／または酸と反応して OH 基、COOH 基に変化させることができる保護基で前記官能基を保護した官能基を有する含フッ素重合体である。

【0195】

従来より、単環構造のポリマーはレジストに用いた場合、耐ドライエッチング性が不十分であると考えられてきたが、本発明者らは、主鎖に単環構造を持つ構造単位とフルオロオレフィンとを共重合することで、十分な耐ドライエッチング性がえられることを見出した。

【0196】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いる含フッ素重合体 (A) は、前記式 (Mb) および／または (Ma-1) の官能基を有する含フッ素重合体のうちレジストとして、ポジ型またはネガ型に動作する官能基を有するものから選ばれる。

【0197】

レジストとして動作する官能基とは、OH 基、COOH 基、酸と反応して OH 基に変化させることができる保護基 (—P) で—OH 基を保護した官能基 (—O—P)、酸と反応して COOH 基に変化させることができる保護基 (—P) で—COOH 基を保護した官能基 (—COO—P) を示し、これらの中から少なくとも 1 種が選ばれる。

【0198】

保護した官能基、—O—P、—COO—P の具体例については前述の含フッ素重合体における官能基の説明の部分に記載したものが同様に好ましく利用できる。

【0199】

化学増幅型フォトレジスト組成物に用いる場合、含フッ素重合体中の上記官能

基の含有率（複数使用する場合、上記官能基の合計）は、ポリマー骨格、官能基の種類によって異なるが、全構成単位に対して、5～80モル%、好ましくは20～70モル%、より好ましくは30～60モル%である。少なすぎると、現像液への溶解性が不十分となったり、解像度が不十分となるため好ましくない。多すぎると、透明性や耐ドライエッチング性が低下したりするため好ましくない。

【0200】

化学増幅型フォトレジスト組成物に用いる、含フッ素重合体（A）の具体例は、前述の含フッ素重合体の好ましい具体例（官能基は上記のものから選ばれるもの）が同様に好ましく選択できる。

【0201】

本発明の化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤（B）は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

【0202】

光酸発生剤（B）としては、たとえば有機ハロゲン化合物、スルホン酸エステル、オニウム塩、ジアゾニウム塩、ジスルホン化合物等の公知の化合物、およびこれらの混合物があげられる。

【0203】

具体的には、たとえばトリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、トリス（トリブロモメチル）-s-トリアジン、トリス（ジブロモメチル）-s-トリアジン、2,4-ビス（トリブロモメチル）-6-p-メトキシフェニル-s-トリアジンなどのハロアルキル基含有s-トリアジン誘導体、1,2,3,4-テトラブロモブタン、1,1,2,2-テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素類、ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素類、ビス（トリクロロメチル）ベンゼン、ビス（トリブロモメチル）ベンゼンなどのハロアルキル基含有ベンゼン誘導体、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン等のハロ

アルキル基含有スルホン化合物類、2, 3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホラン化合物類、トリス(2, 3-ジブロモプロピル) イソシアヌレートなどのハロアルキル基含有イソシアヌレート類、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネートなどのスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネー、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン、p-トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステルなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(2-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(3-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(2-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-(3-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-

(4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル
- (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル
- (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル

ルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル- (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類、N, N'-ジ (フェニルスルホニル) ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類などがあげられる。

【0204】

光酸発生剤としては、発生する酸がスルホン酸、スルフェン酸、スルフィン酸のいずれかである化合物が好ましい。具体的には、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネートな

どのオニウムのスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホ

ニルー（4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルー（2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニルー（2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（2-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（3-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（4-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（3-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、フェニルスルホニルー（2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニルー（2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニルー（2, 3, 4-トリメチルフェニルス

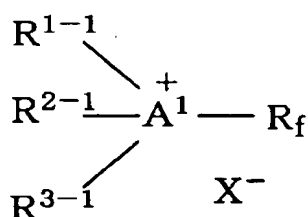
ルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類などがあげられるが、特にスルホンジアジド類が好ましい。

【0205】

さらに上記例示に加えて、フッ素原子を含有するオニウム塩型の光酸発生剤も利用でき、たとえば式：

【0206】

【化61】



【0207】

(式中、 A^1 はヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

A^1 がヨウ素の場合は、 R^{2-1} および R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} は炭素数1～15のアルキル基または炭素数6～15のアリール基であり；

A^1 が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、 R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} および R^{2-1} はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり、 R^{1-1} と R^{2-1} は互いに結合して環を形成していてもよい；

A^1 が窒素またはリンの場合は、 R^{1-1} 、 R^{2-1} および R^{3-1} はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数

12～40のジアリールアミノ基であり、 R^{1-1} と R^{2-1} と R^{3-1} はそれぞれ互いに結合して1つ以上の環を形成してもよく、または R^{3-1} は存在せず、 R^{1-1} と R^{2-1} が結合してA1を含む芳香族環を形成してもよい；

ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリールアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい；

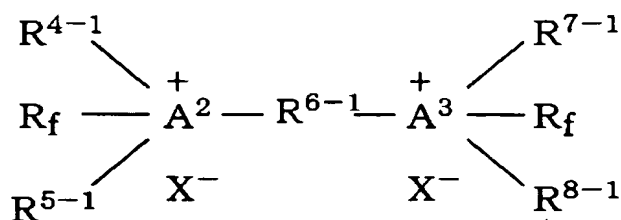
R_f は分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数1～15のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

X⁻はブレンステッド酸の共役塩基である)で表されるフルオロアルキルオニウム塩

または式：

【0208】

【化62】



【0209】

(式中、 A^2 および A^3 は同じかまたは異なり、いずれもヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

A^2 または A^3 がヨウ素の場合は、 R^{4-1} 、 R^{5-1} 、 R^{7-1} および R^{8-1} は存在せず；

A^2 または A^3 が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、 R^{5-1} および R^{8-1} は存在せ

ず、 R^{4-1} および R^{7-1} はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり；

A^2 または A^3 が窒素またはリンの場合は、 R^{4-1} 、 R^{5-1} 、 R^{7-1} および R^{8-1} はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり、 R^{4-1} と R^{5-1} 、または R^{7-1} と R^{8-1} はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい；

ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリールアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい；

R^{6-1} はアリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数1～15のアルキレン基；

R^f は分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数1～15のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

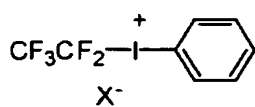
X^- はブレンステッド酸の共役塩基である)で表されるフルオロアルキルオニウム塩型などが好ましくあげられる。

【0210】

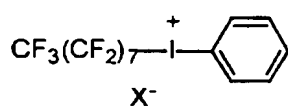
具体例としては、中心元素がヨウ素であるフルオロアルキルオニウム塩：

【0211】

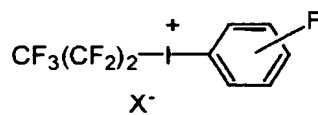
【化 6 3】



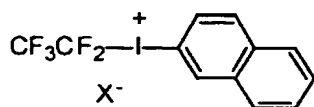
(I-1)



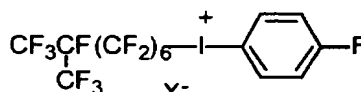
(I-2)



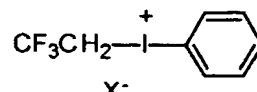
(I-3)



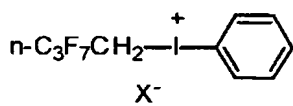
(I-4)



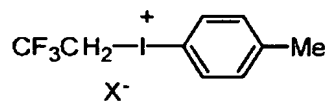
(I-5)



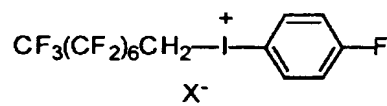
(I-6)



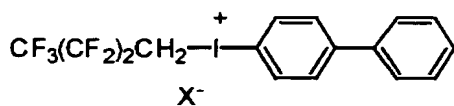
(I-7)



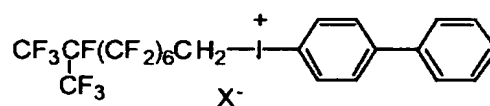
(I-8)



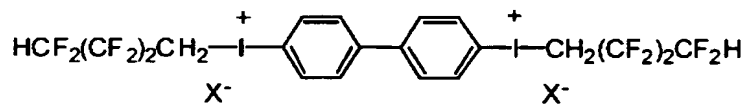
(I-9)



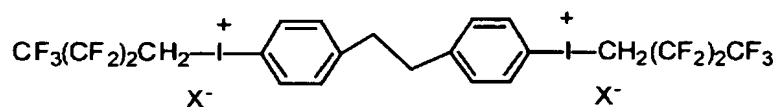
(I-10)



(I-11)



(I-12)



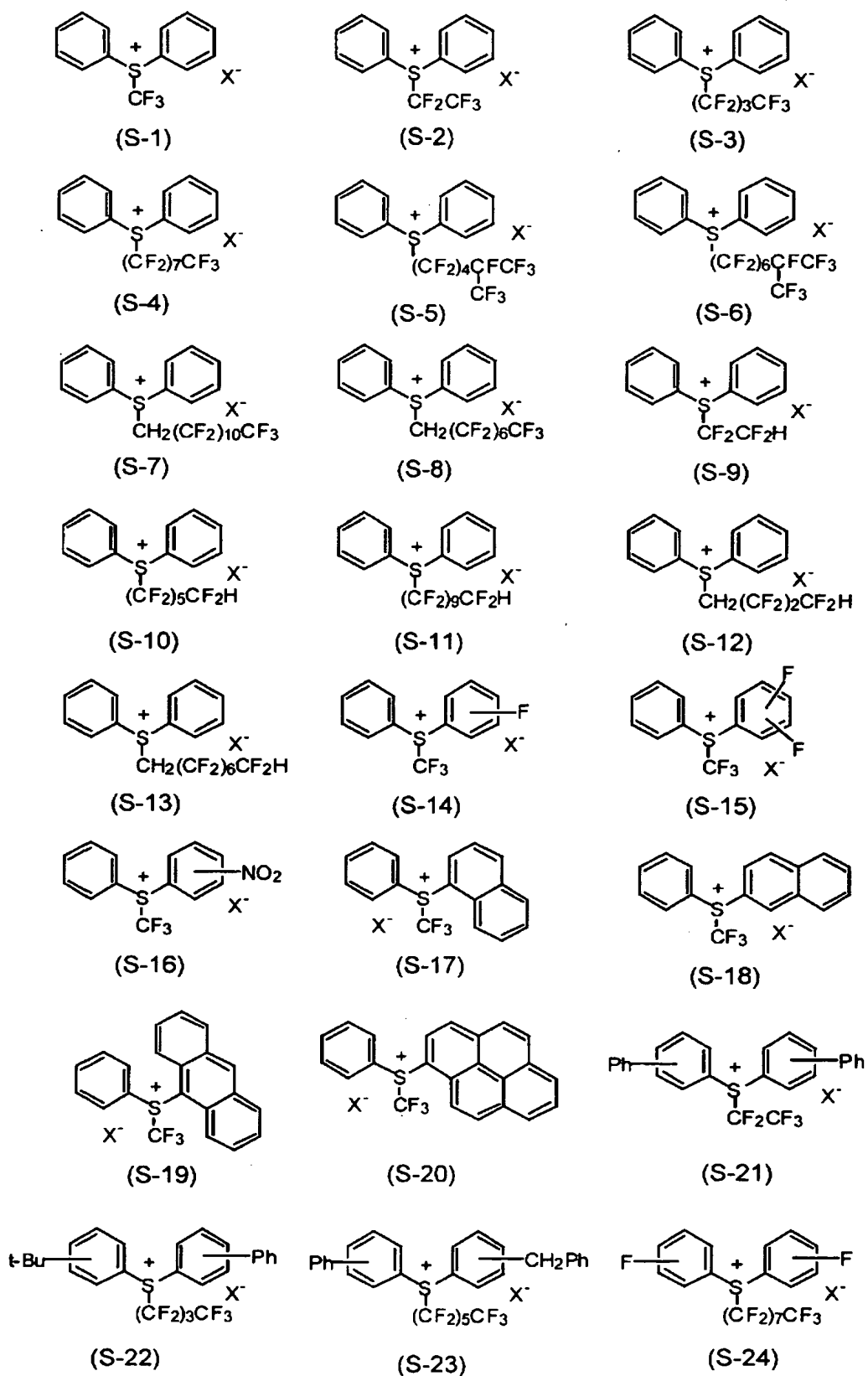
(I-13)

【0 2 1 2】

中心元素が硫黄であるフルオロアルキルオニウム塩:

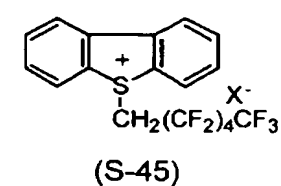
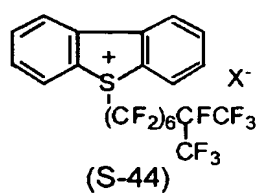
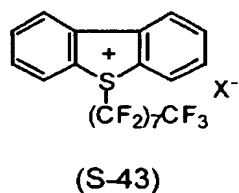
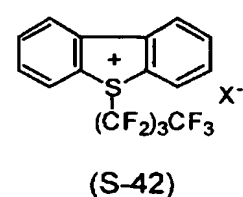
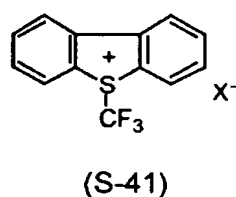
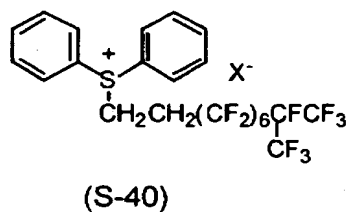
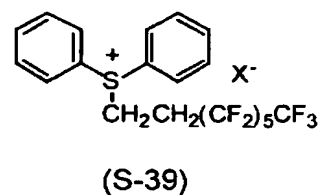
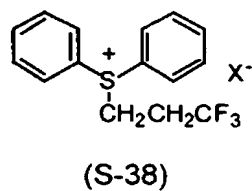
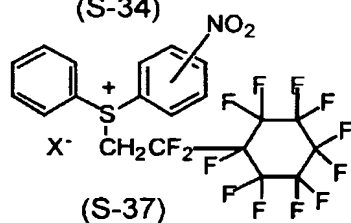
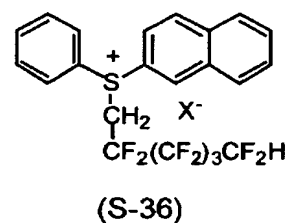
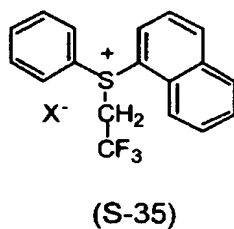
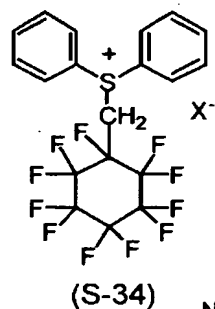
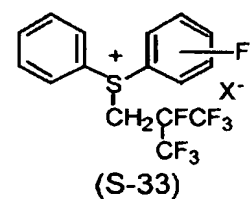
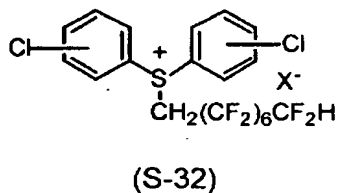
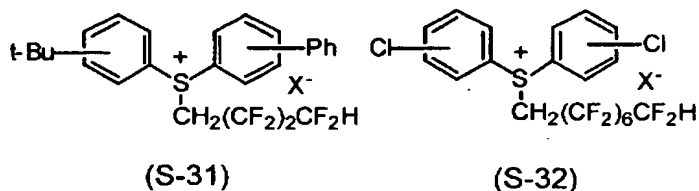
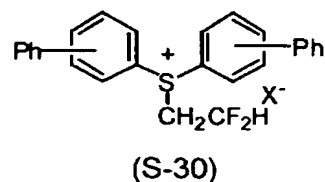
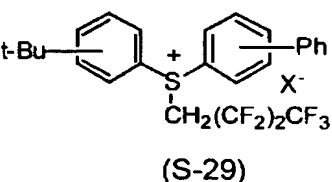
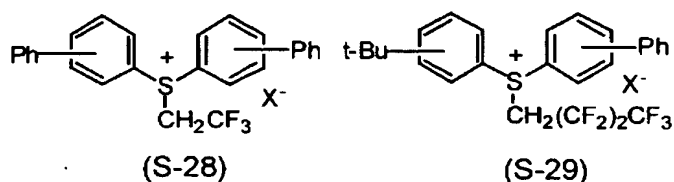
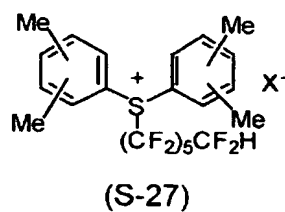
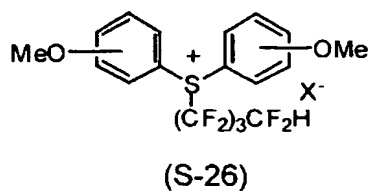
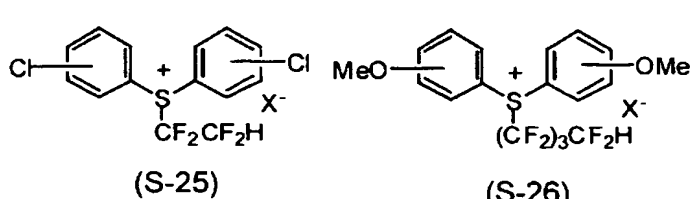
【0 2 1 3】

【化 6 4】



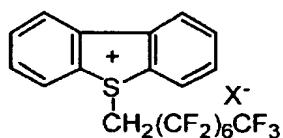
【 0 2 1 4 】

【化 65】

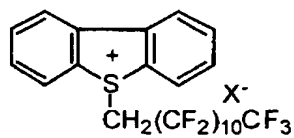


【0215】

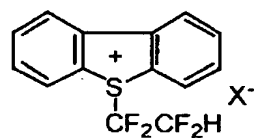
【化66】



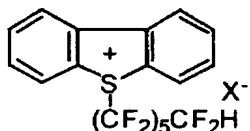
(S-46)



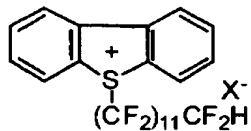
(S-47)



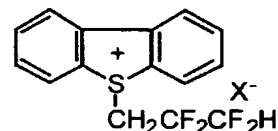
(S-48)



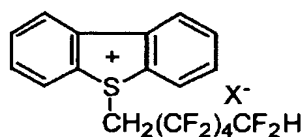
(S-49)



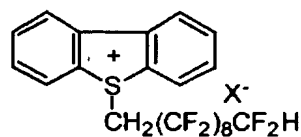
(S-50)



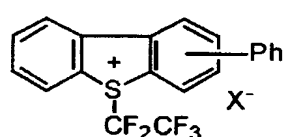
(S-51)



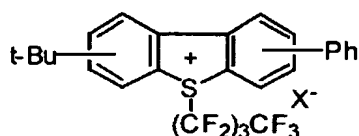
(S-52)



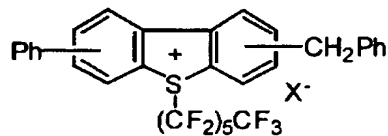
(S-53)



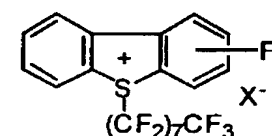
(S-54)



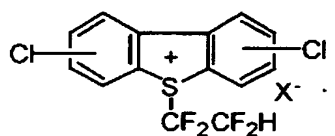
(S-55)



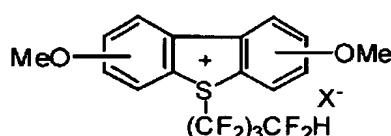
(S-56)



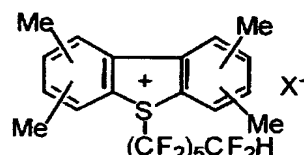
(S-57)



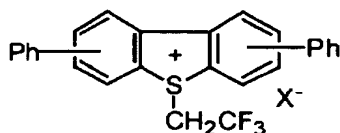
(S-58)



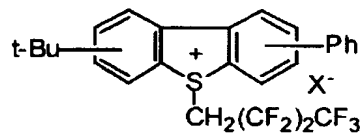
(S-59)



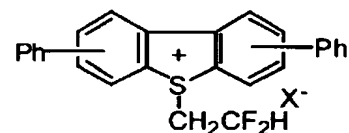
(S-60)



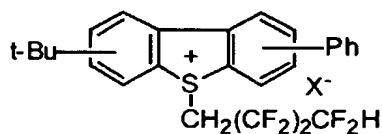
(S-61)



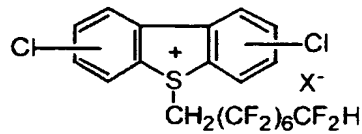
(S-62)



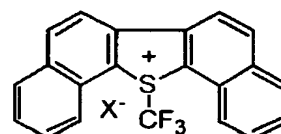
(S-63)



(S-64)



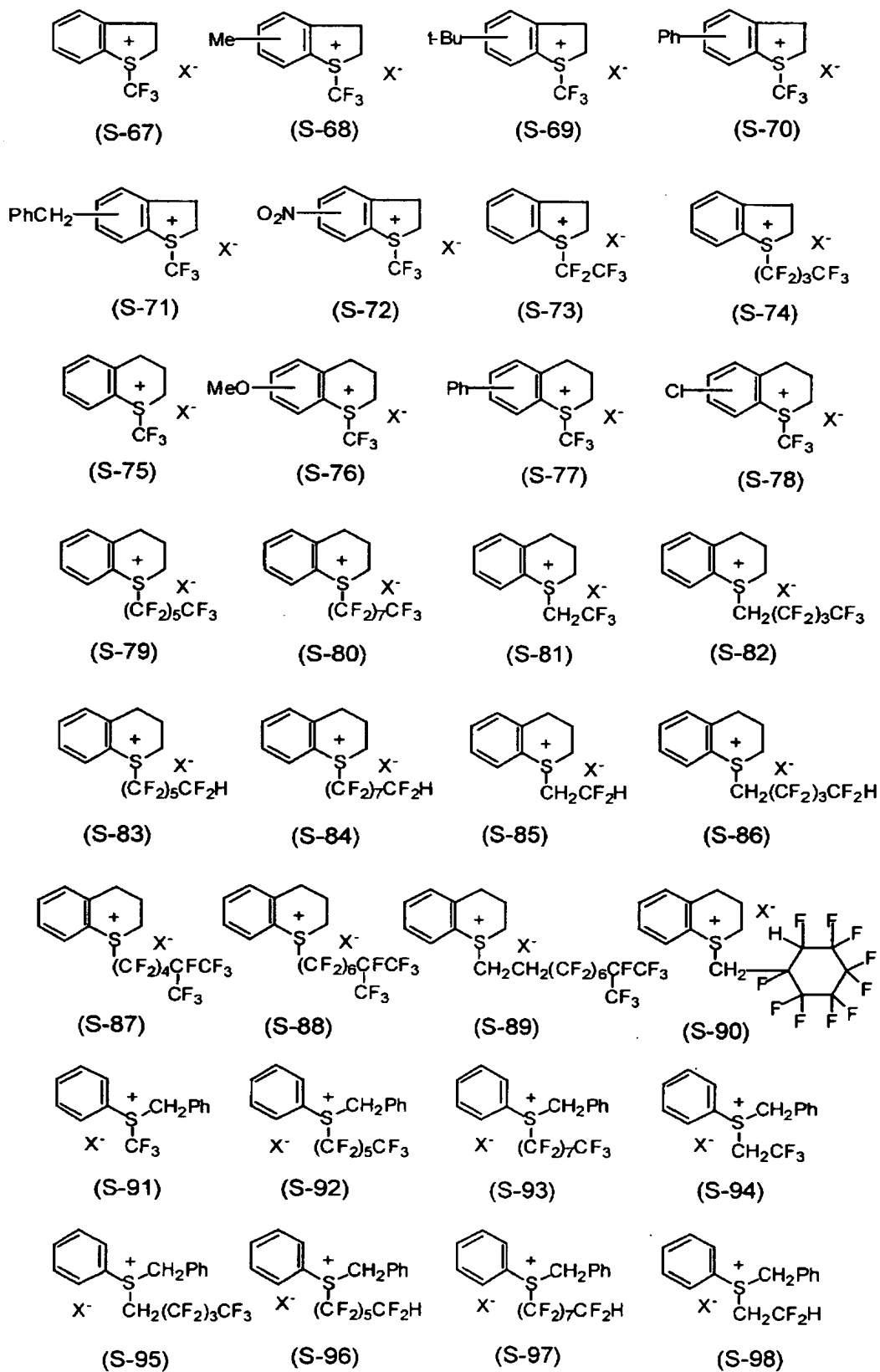
(S-65)



(S-66)

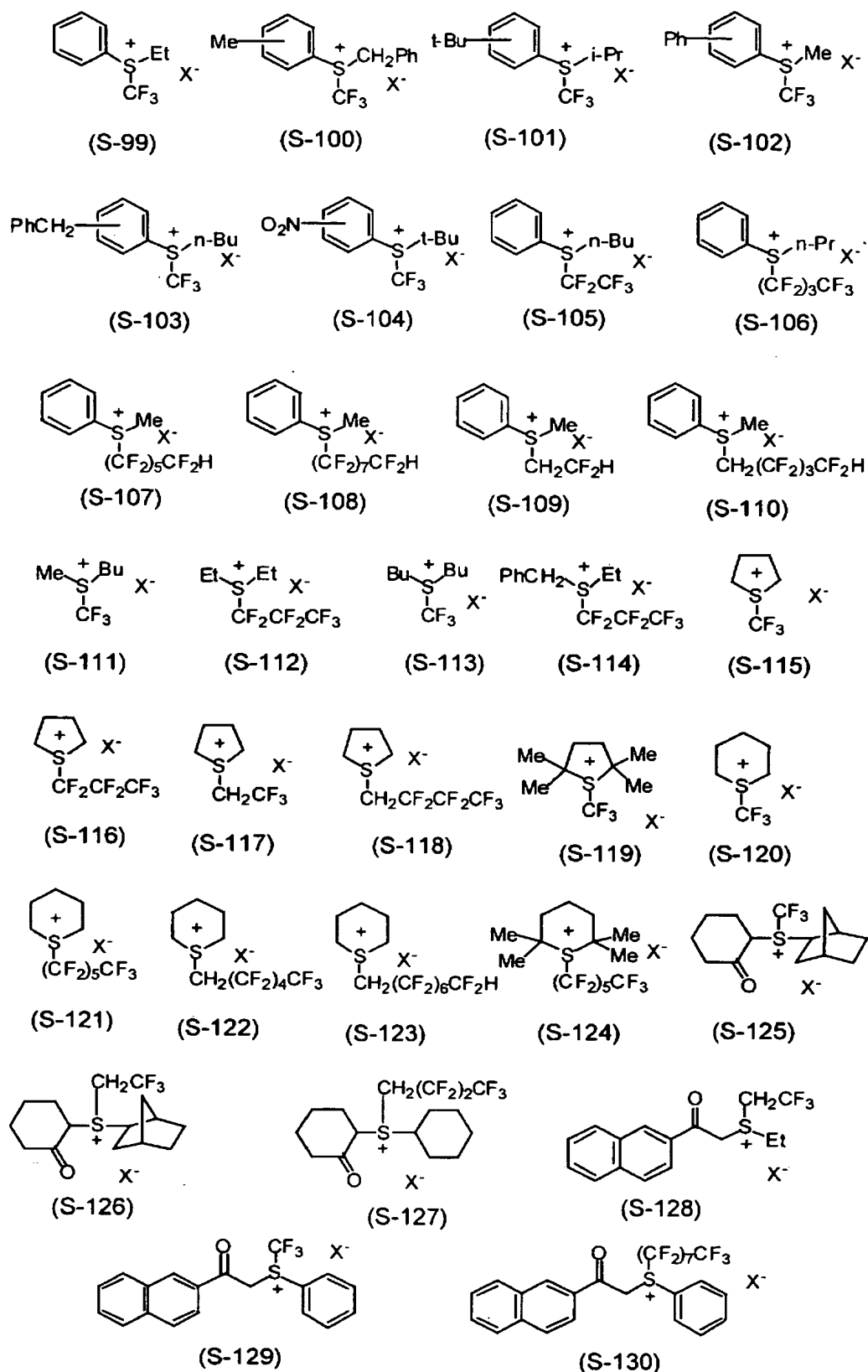
【 0 2 1 6 】

【化 67】



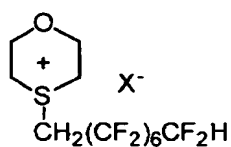
【 0 2 1 7 】

【化 68】

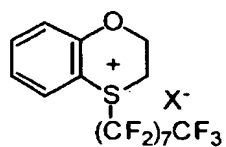


【0218】

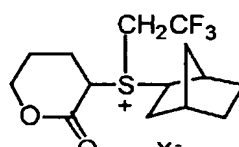
【化69】



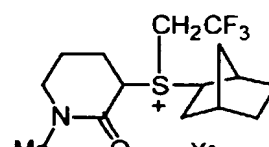
(S-131)



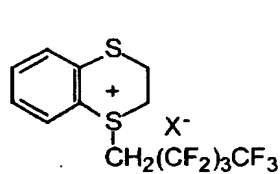
(S-132)



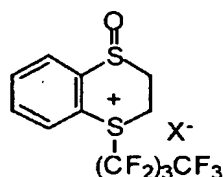
(S-133)



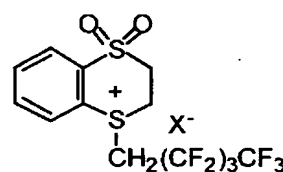
(S-134)



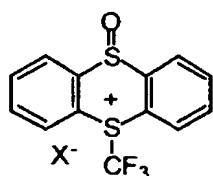
(S-135)



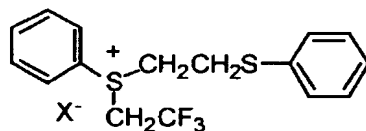
(S-136)



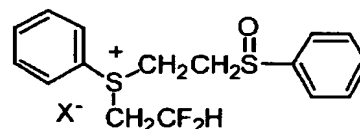
(S-137)



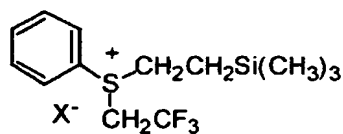
(S-138)



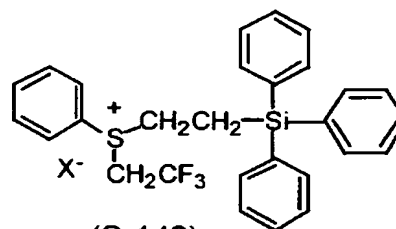
(S-139)



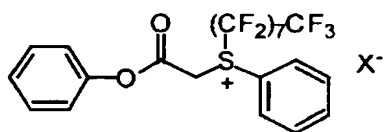
(S-140)



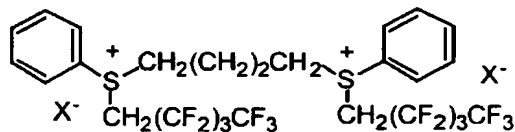
(S-141)



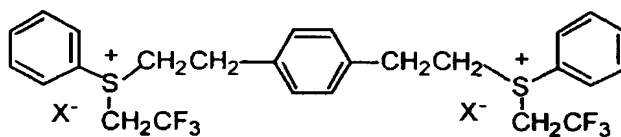
(S-142)



(S-143)



(S-144)



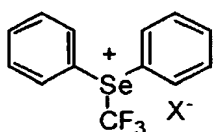
(S-145)

【 0 2 1 9 】

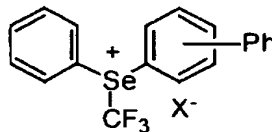
中心元素がセレンであるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 2 2 0 】

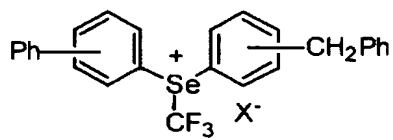
【化 70】



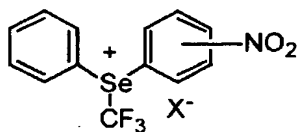
(Se-1)



(Se-2)



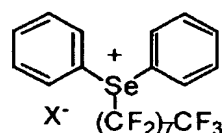
(Se-3)



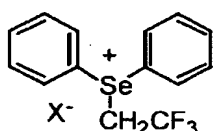
(Se-4)



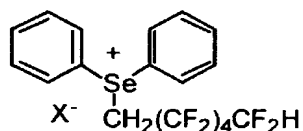
(Se-5)



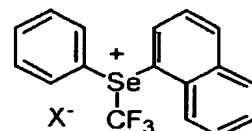
(Se-6)



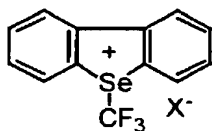
(Se-7)



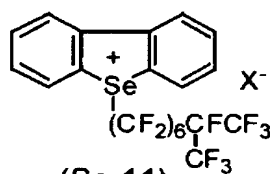
(Se-8)



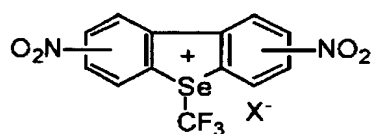
(Se-9)



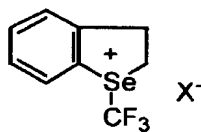
(Se-10)



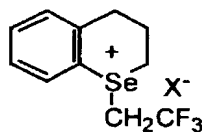
(Se-11)



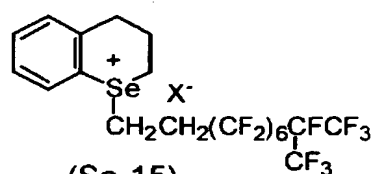
(Se-12)



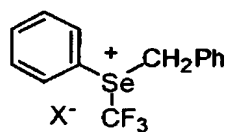
(Se-13)



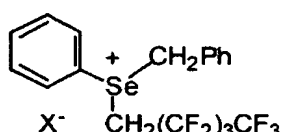
(Se-14)



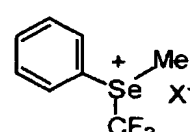
(Se-15)



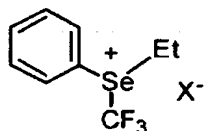
(Se-16)



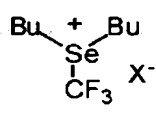
(Se-17)



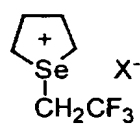
(Se-18)



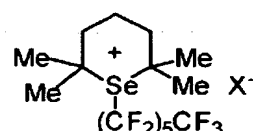
(Se-19)



(Se-20)



(Se-21)



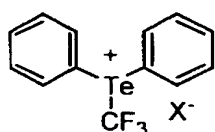
(Se-22)

【0221】

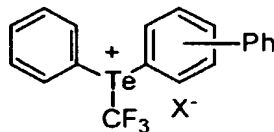
中心元素がテルルであるフルオロアルキルオニウム塩：

【 0 2 2 2 】

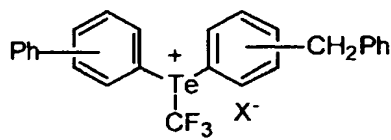
【化 7 1】



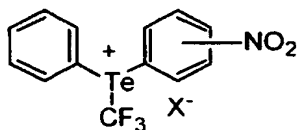
(Te-1)



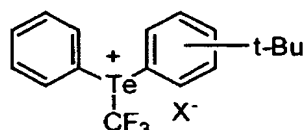
(Te-2)



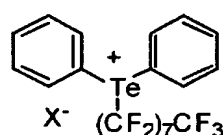
(Te-3)



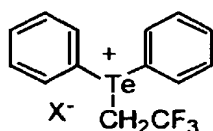
(Te-4)



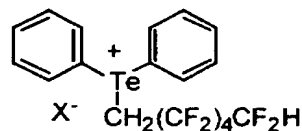
(Te-5)



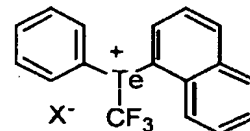
(Te-6)



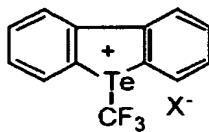
(Te-7)



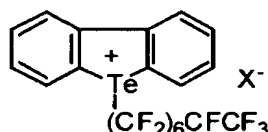
(Te-8)



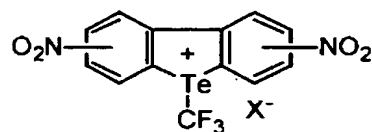
(Te-9)



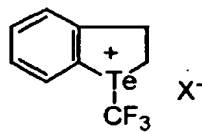
(Te-10)



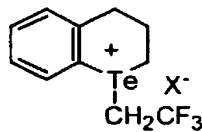
(Te-11)



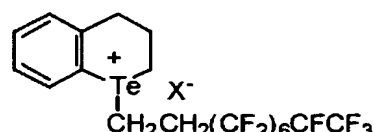
(Te-12)



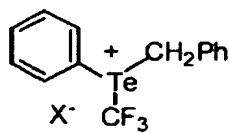
(Te-13)



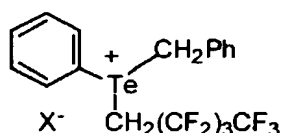
(Te-14)



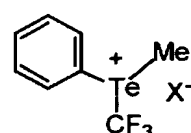
(Te-15)



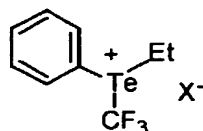
(Te-16)



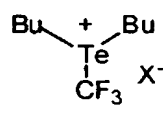
(Te-17)



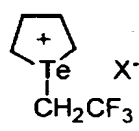
(Te-18)



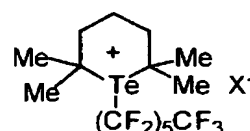
(Te-19)



(Te-20)



(Te-21)



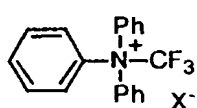
(Te-22)

【 0 2 2 3 】

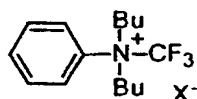
中心元素が窒素であるフルオロアルキルオニウム塩:

【0224】

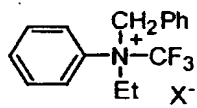
【化72】



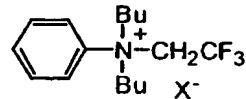
(N-1)



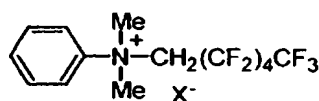
(N-2)



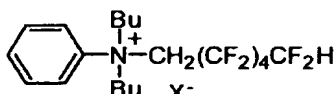
(N-3)



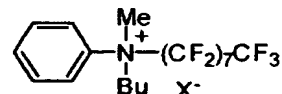
(N-4)



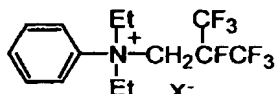
(N-5)



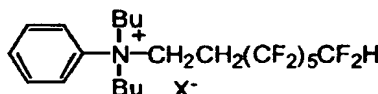
(N-6)



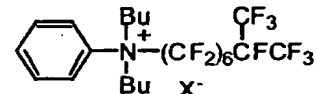
(N-7)



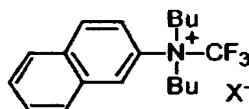
(N-8)



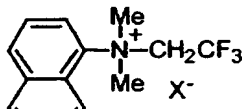
(N-9)



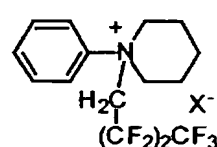
(N-10)



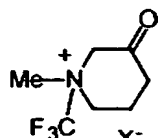
(N-11)



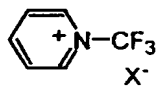
(N-12)



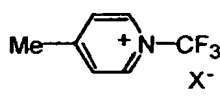
(N-13)



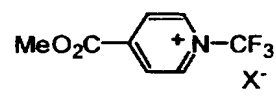
(N-14)



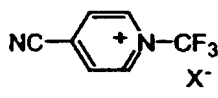
(N-15)



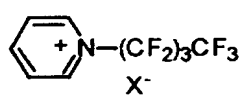
(N-16)



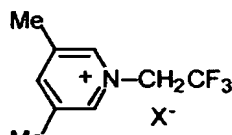
(N-17)



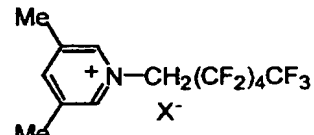
(N-18)



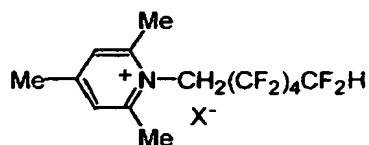
(N-19)



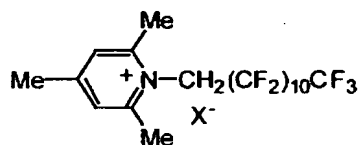
(N-20)



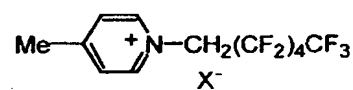
(N-21)



(N-22)



(N-23)



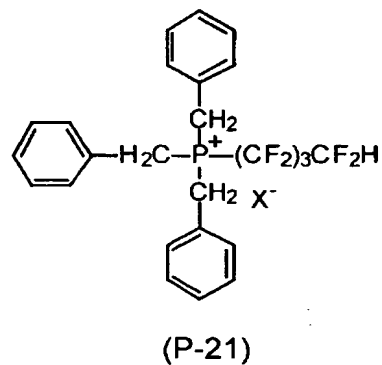
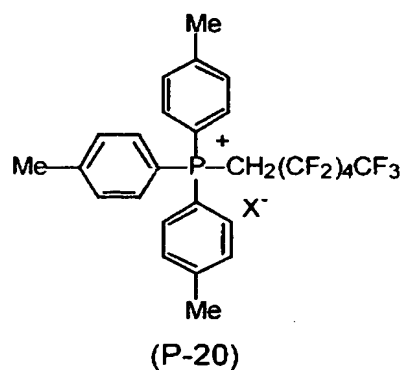
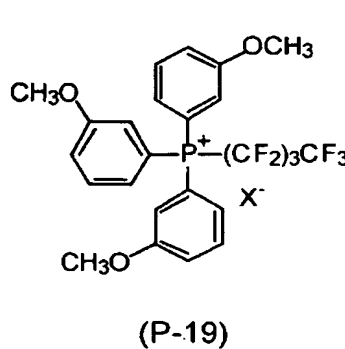
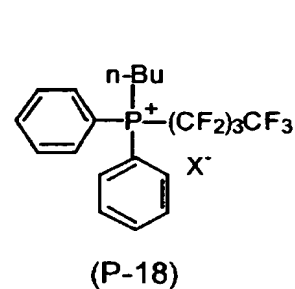
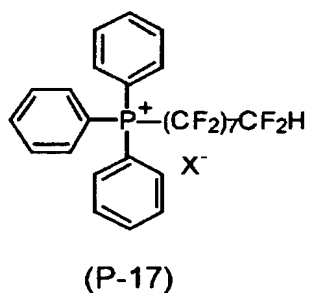
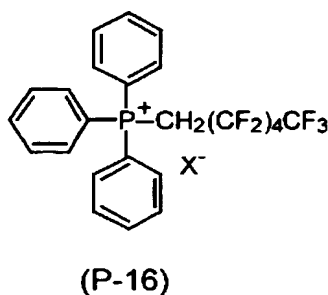
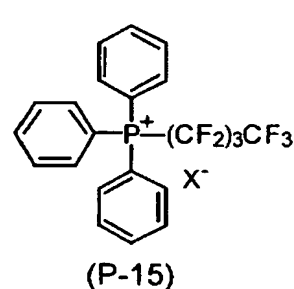
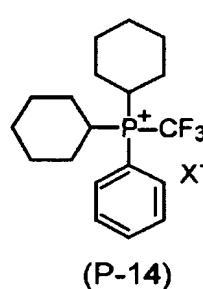
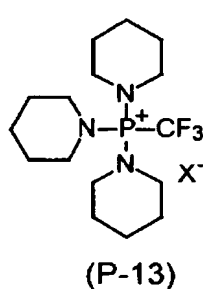
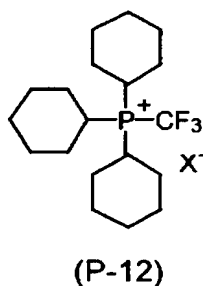
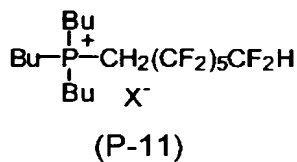
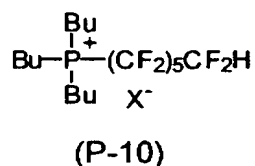
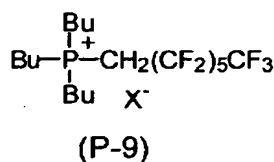
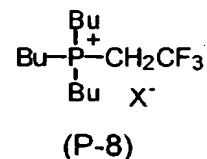
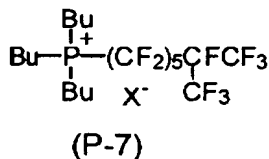
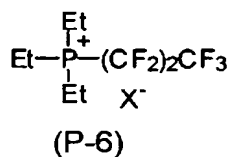
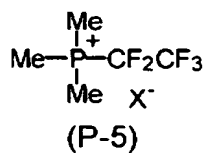
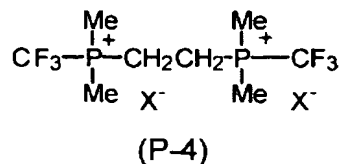
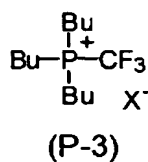
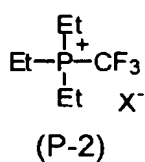
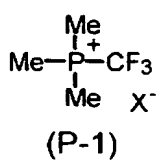
(N-24)

【0225】

中心元素がリンであるフルオロアルキルオニウム塩:

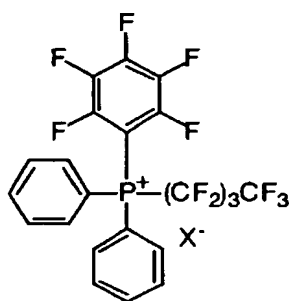
【0226】

【化 7 3】

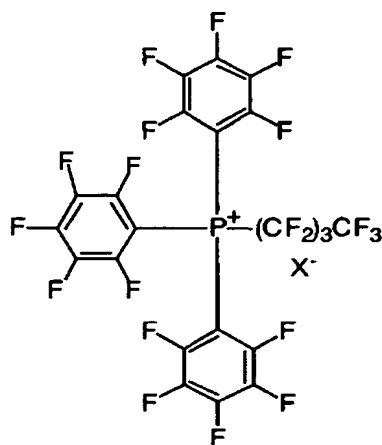


【0227】

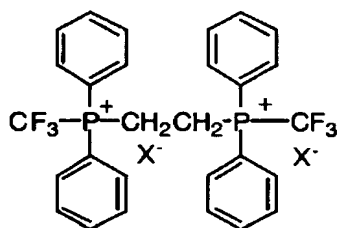
【化74】



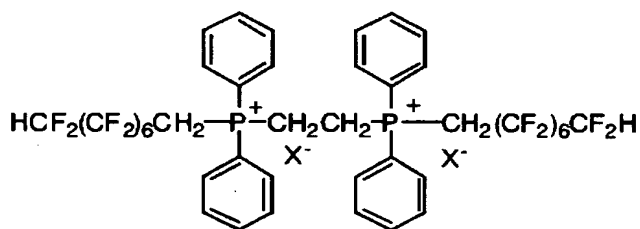
(P-22)



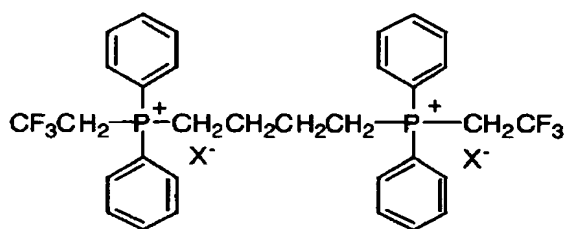
(P-23)



(P-24)



(P-25)



(P-26)

【0228】

これらの例示のフルオロアルキルオニウム塩におけるX-は、ブレンステッド酸の共役塩基である。ブレンステッド酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペルフルオロペンタンスルホン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ペルフルオロオ

クタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸などのフルオロアルキルスルホン酸のほか、メタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、 HBF_4 、 HSbF_6 、 HPF_6 、 HSbCl_5F 、 HSbCl_6 、 HASF_6 、 HBCl_3F 、 HAlCl_4 などがあげられるが、これに限定されるわけではない。特に、強酸であり、フッ化水素や塩化水素を発生しないという点から、フルオロアルキルスルホン酸が好ましい。

【0229】

これら含フッ素アルキル基を有するオニウム塩は、それ自体真空紫外領域での透明性が高い点で好ましく、また一方では本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における酸反応性基を有する含フッ素重合体 (A) との相溶性が良好となる点で好ましい。

【0230】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における光酸発生剤の含有量は、酸反応性基を有する含フッ素重合体 (A) 100重量部に対して0.1～30重量部が好ましく、さらには0.2～20重量部が好ましく、最も好ましくは0.5～10重量部である。

【0231】

光酸発生剤の含有量が0.1重量部より少なくなると、感度が低くなり、30重量部より多く使用すると光酸発生剤の光を吸収する量が多くなり、光が基板まで十分に届かなくなって、解像度が低下しやすくなる。

【0232】

また本発明のフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添加してもよい。

【0233】

有機塩基の添加目的は、露光からPEBまでの間に光酸発生剤から発生した酸が移動してレジストパターンが寸法変動を起こすのを防ぐためである。したがって、上記のごとき光酸発生剤から生じた酸を中和しうる化合物であれば、特に限定されないが、塩基として無機化合物を用いると、パターン形成後、レジストを

除去した後に微量の残査が生じ、悪影響を与えることから、有機塩基が好ましい。有機塩基とは、含窒素化合物から選ばれる有機アミン化合物であり、具体的には、ピリミジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 5-ジアミノピリミジン、4, 5-ジアミノピリミジン、4, 6-ジアミノピリミジン、2, 4, 5-トリアミノピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2-ヒドロキシピリミジン、4-ヒドロキシピリミジン、5-ヒドロキシピリミジン、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2, 4, 5-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリヒドロキシピリミジン、4, 5, 6-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-5-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、2-アミノ-5-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4-メトキシピリミジン、2-アミノ-5-メトキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ

ー2, 6-ジメトキシピリミジンなどのピリミジン化合物類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2, 6-ジメチルピリジン等のピリジン化合物類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタンなどの炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基で置換されたアミン類、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノールなどのアミノフェノール類などがあげられる。有機塩基としては、ピリミジン類、ピリジン類またはヒドロキシ基をもつアミン類が好ましく、特にヒドロキシ基をもつアミン類が好ましい。これらは単独で用いても2種以上を混合使用してもよい。本発明のフォトレジスト組成物における有機塩基の含有量は、光酸発生剤の含有量に対して、0.1~100モル%が好ましく、さらに好ましくは、1~50モル%である。0.1モル%より少ない場合は解像性が低く、100モル%よりも多い場合は、低感度になる傾向にある。

【0234】

また、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、含フッ素重合体(A)を用いてネガ型レジスト組成物とする場合、前記のように必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

【0235】

使用する架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているもののなかから任意に選択して用いることができる。

【0236】

たとえば、N-メチロール化メラミン、N-アルコキシメチロール化メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などが好ましい具体例である。

【0237】

これらは単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。なかでも該メラミン樹脂と尿素樹脂を組合せて用いるのが有利である。

【0238】

本発明のフォトレジスト(特にネガ型)組成物における、架橋剤の含有割合は、

含フッ素重合体 (A) 100 重量部に対して 3 ~ 70 重量部、好ましくは 5 ~ 50 重量部、さらに好ましくは 10 ~ 40 重量部の範囲で選ばれるのがよい。3 重量部未満ではレジストパターンが形成されにくいし、70 重量部をこえると光透過性が低下し、解像度が低下しやすくなったり現像性が低下するため好ましくない。

【0239】

本発明のフォトレジスト組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。化学増幅型レジストで酸を発生させるためには、水の存在が必要となるが、ポリプロピレングリコールなどの保水剤を少量存在させることにより、酸を効果的に発生させることができる。

【0240】

これら添加剤を用いる場合、それらの量は合計で組成物中の全固型分重量に対して 20 重量%程度までである。

【0241】

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、溶剤 (C) は、含フッ素重合体 (A)、光酸発生剤 (B)、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性 (表面平滑性、膜厚の均一性など) を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

【0242】

好ましい溶剤 (C) としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンゲ

リコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶媒などがあげられる。

【0243】

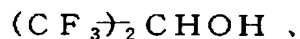
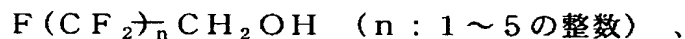
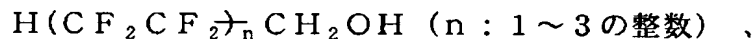
またさらに、含フッ素重合体(A)の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

【0244】

たとえば $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCF C-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 混合物 (HCF C-225)、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、メトキシノナフルオロブタン、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、

【0245】

【化75】



【0246】

などのフッ素系アルコール類、ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ(トリブチルアミン)、 $\text{CClCF}_2\text{CFCClCF}_2\text{CFCl}_2$ などがあげられる。

【0247】

これらフッ素系溶剤も単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の2種以上を混合溶媒として用いてもよい。

【0248】

これらの溶剤(C)の量は、溶解させる固形分の種類や塗布する基材、目標の

膜厚、などによって選択されるが、塗布のし易さという観点から、レジスト組成物の全固形分濃度が0.5～70重量%、好ましくは1～50重量%、特に5～30重量%となるように使用するのが好ましい。

【0249】

本発明の化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行なうには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光、X線を所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。ついでこれを現像液、たとえば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0250】

なかでも本発明の化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後0.1 μ mのテクノロジーノットを目指して開発中のF₂レーザー（157nm波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

【0251】

【実施例】

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

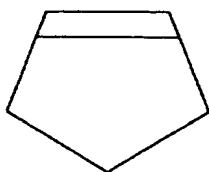
【0252】

実施例1（シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成）

100mLのオートクレーブにシクロペンテン：

【0253】

【化 76】



【0254】

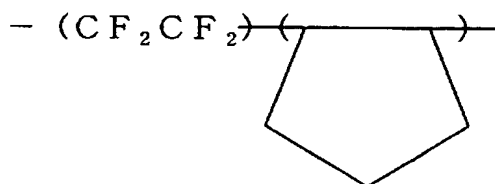
3.4 g、HFC-141bの40 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 0.3 gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE) 10.0 gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78 MPaG(8.0 kgf/cm²G)から0.75 MPaG(7.7 kgf/cm²G)まで低下した。

【0255】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体1.5 gを得た。¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、構造は次式：

【0256】

【化 77】



【0257】

で示されるものであった。

【0258】

この共重合体の組成比は、元素分析より、TFE/シクロペンテンが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は5700であった。

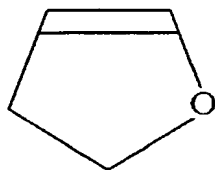
【0259】

実施例 2 (2, 3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

シクロペンテンに代えて 2, 3-ジヒドロフラン:

【0260】

【化 78】



【0261】

の 3.5 g を用いた以外は実施例 1 と同様に反応を行なった。

【0262】

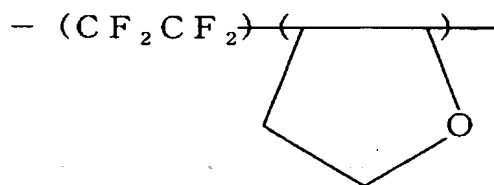
反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.78 MPa G (8.0 kgf/cm²G) から 0.75 MPa G (7.7 kgf/cm²G) まで低下した。

【0263】

未反応モノマーを放出したのち、実施例 1 と同様にポリマーを単離し、共重合体 2.1 g を得た。¹H-NMR および ¹⁹F-NMR 分析の結果より、構造は次式:

【0264】

【化 79】



【0265】

で示されるものであった。

【0266】

この共重合体の組成比は、元素分析より、TFE/2, 3ジヒドロフランが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は17000であった。

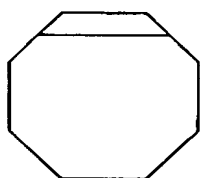
【0267】

実施例3（シクロオクテンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成）

100mLのオートクレーブにシクロオクテン：

【0268】

【化80】



【0269】

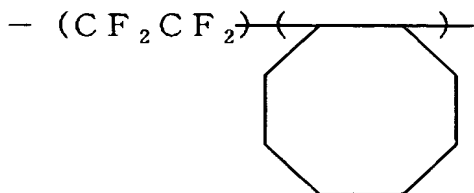
の2.8g、HFC-141bの40ml、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（TCP）0.4gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン（TFE）10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.88MPa G（9.0kgf/cm²G）から0.84MPa G（8.6kgf/cm²G）まで低下した。

【0270】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.7gを得た。¹H-NMR分析より、構造は次式：

【0271】

【化 8 1】



【0 2 7 2】

で示されるものであった

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/シクロオクテンが52/48モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は9900であった。

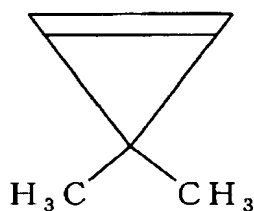
【0 2 7 3】

実施例4 (3, 3'-ジメチルシクロプロペンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

300 mLのオートクレーブに3, 3'-ジメチルシクロプロペン:

【0 2 7 4】

【化 8 2】



【0 2 7 5】

4. 0 g、HCFC-141bの140 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 0.8 gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 23.5 gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.80 MPa G (8.2 kgf/cm²G) から0.65 MPa G (6.6 kgf/cm²G)

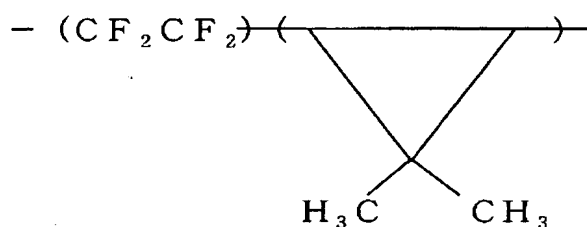
まで低下した。

【0276】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 1.7 g を得た。 $^1\text{H-NMR}$ より、構造は次式：

【0277】

【化83】



【0278】

で示されるものであった

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/3, 3'-ジメチルシクロプロペンが61/39モル%の共重合体であった。

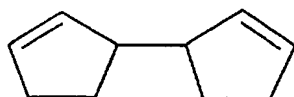
【0279】

実施例5 (ジシクロペンテンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100 mL のオートクレーブにジシクロペンテン：

【0280】

【化84】



【0281】

の 3.4 g、HCF₃-141b の 40 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 0.4 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて18時

間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.90 MPa G (9.2 kgf/cm²G) から 0.88 MPa G (9.0 kgf/cm²G) まで低下した。

【0282】

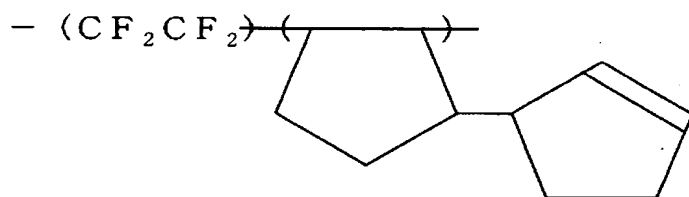
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 1.0 g を得た。

【0283】

¹H-NMR より下記構造の重合体であることを確認し、また IR 分析により炭素-炭素二重結合の吸収が観測された。

【0284】

【化 85】



【0285】

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/ジシクロペンテンが 51/49 モル%の共重合体であった。また IR 分析により炭素-炭素二重結合の吸収が観測された。GPC 分析により数平均分子量は 3800 であった。

【0286】

実施例 6 (2,3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンと tert-ブチル- α -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

500 mL のオートクレーブに 2,3-ジヒドロフラン 7.0 g、tert-ブチル- α -フルオロアクリレート 5.8 g、HCFC-141b を 40 ml、ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 0.8 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 40.0

g を仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.88MPaG (9.0kgf/cm²G) から0.86MPaG (8.8kgf/cm²G) まで低下した。

【0287】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体11.2gを得た。

【0288】

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/2,3-ジヒドロフラン/tert-ブチル-αフルオロアクリレートが23/33/44モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は18000であった。

【0289】

実施例7 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-αフルオロアクリレートとの共重合体の合成)

100mLのオートクレーブにシクロペンテン3.4g、tert-ブチル-αフルオロアクリレート1.5g、HCFC-141bの40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78MPaG (8.0kgf/cm²G) から0.77MPaG (7.9kgf/cm²G) まで低下した。

【0290】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.2gを得た。

【0291】

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、

TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレートが15.1/39.3/45.6モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は12000であった。

【0292】

実施例8 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

シクロペンテン1.7g、*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレート1.5g、を用いた以外は実施例7と同様に反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78MPaG (8.0kgf/cm²G) から0.74MPaG (7.6kgf/cm²G) まで低下した。

【0293】

未反応モノマーを放出したのち、実施例7と同様にポリマーを単離し、共重合体1.7gを得た。

【0294】

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレートが26.7/34.1/39.2モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は14000であった。

【0295】

実施例9 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

シクロペンテン3.4g、*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレート4.5g、を用いた以外は実施例7と同様に反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78MPaG (8.0kgf/cm²G) から0.75MPaG (7.7kgf/cm²G) まで低下した。

【0296】

未反応モノマーを放出したのち、実施例7と同様にポリマーを単離し、共重合体3.5gを得た。

【0297】

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチル- α -フルオロアクリレートが 6.6/51.9/41.5 モル% の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 21000 であった。

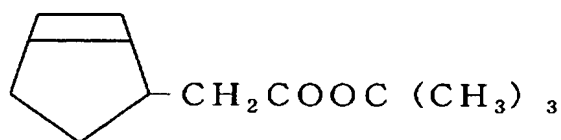
【0298】

実施例 10 (2-シクロペンテン-1-*tert*-ブチルアセテートとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100 mL のオートクレーブに 2-シクロペンテン-1-*tert*-ブチルアセテート:

【0299】

【化 86】



【0300】

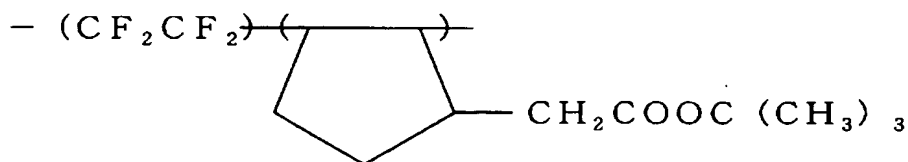
4.6 g、HCFCl-141b の 40 mL、ビス (4-*tert*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 0.5 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 10.0 g を仕込み、40℃ にて 18 時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.98 MPa G (10.0 kgf/cm²G) から 0.96 MPa G (9.8 kgf/cm²G) まで低下した。

【0301】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 1.0 g を得た。構造は ^1H -NMR 分析より、次式:

【0302】

【化 87】



【0303】

で示されるものであった。

【0304】

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/2-シクロペンテン-1-tert-ブチルアセテートが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は1800であった。

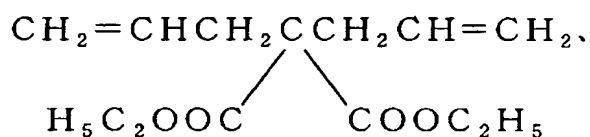
【0305】

実施例11 (ジアリルマロネートエチルエステルとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100mLのオートクレーブにジアリルマロネートエチルエステル:

【0306】

【化 88】



【0307】

9.6g、HCF₃CF₂を40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.18gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)8.0gを仕込み、40℃にて20時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78MPaG(8.0kgf/cm²G)から0.64MPaG(6.5kgf/cm²G)まで低下した。

【0308】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 12.0 g を得た。

【0309】

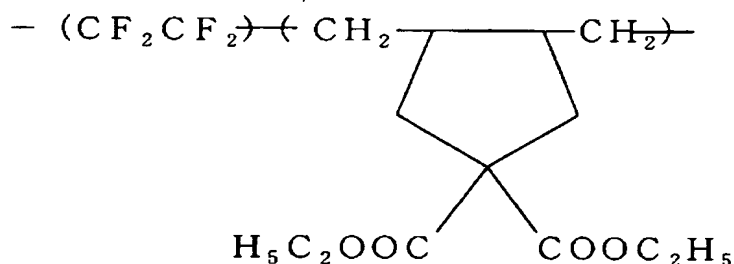
この共重合体の組成比は、元素分析の結果より T F E / ジアリルマロネートエチルエステルが 52 / 48 モル% の共重合体であった。G P C 分析により数平均分子量は 11000 であった。

【0310】

I R 分析、 ^1H -NMR 分析によりジアリルマロネートエチルエステルモノマーに見られる $\text{C}=\text{C}$ 二重結合のピークの消失が確認された。また、 ^{13}C -NMR、D E P T 分析により共重合体中のジアリルマロネートエチルエステル単位は、次式で示されるように 5 員環であることが確認された。

【0311】

【化 89】



【0312】

この共重合体はアセトン、THF、DMF、H F C - 225 などの溶剤に対して均一に溶解した。

【0313】

実施例 12 ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 基を有するシクロペンテンの合成)

吹き込み管を備えた 500 ml ガラス製 4 ッ口フラスコにシクロペンタジエン 100 g を入れ、窒素雰囲気下、ドライアイス-アセトンバスで冷やしながら攪拌した。液温 0°C 以下でガス導入管から H C l ガスをゆっくりと導入した。時々

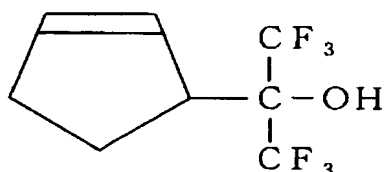
フラスコを切り離して重さを計り、理論量の90%までHClガスを導入し、3-クロロシクロペンテンを合成した。これは単離せずに次の反応に用いた。

【0314】

吹き込み管、ドライアイスコンデンサー、滴下ロートを備えた1Lガラス製4ツ口フラスコにマグネシウム24gを入れ、真空下、加熱乾燥した。ここにTHF 200mlを仕込みこれを氷浴により冷却した。液温が10から15℃以下の状態で滴下管から先に合成した3-クロロシクロペンテン31gをTHF 150mlに混合した溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、ガス導入管からヘキサフルオロアセトンを液温が20℃を上回らないようにゆっくりと導入した。発熱が見られなくなるまでヘキサフルオロアセトンを導入し、導入終了後もさらに室温で3時間攪拌した。反応混合物を500mlの1N塩酸中に放ち、有機層を分液、水洗、乾燥、濃縮後蒸留することによって式：

【0315】

【化90】



【0316】

で示される含フッ素アルコールを56.0g得た。沸点62～64℃/45mmHg。¹⁹F-NMR、¹H-NMR、¹³C-NMR、IR分析により、上記単量体を同定し、確認した。

【0317】

実施例13 (テトラフルオロエチレン／-C(CF₃)₂OH基含有シクロペンテンの共重合体の合成)

100mLのオートクレーブに実施例12で得た-C(CF₃)₂OH基含有シクロペンテンの5.5g、HCFC-141bの40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.7gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。

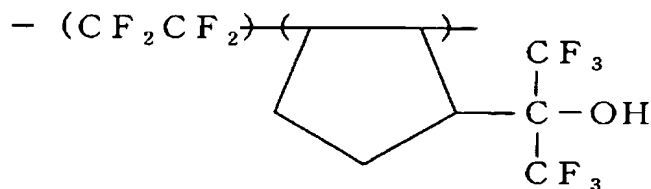
ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.88 MPa G (9.0 kgf/cm²G) から0.85 MPa G (8.7 kgf/cm²G) まで低下した。

【0318】

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、次式で示される構造を有する共重合体1.2 gを得た。

【0319】

【化91】



【0320】

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/—C(CF₃)₂OH基含有シクロペンテンが50/50モル%の共重合体であった。

【0321】

実施例14 (157 nm波長での透明性の測定)

(1) 塗布用組成物の作製

実施例1～3、6～10および13で製造した各種含フッ素重合体を酢酸ブチルに3%濃度となるように溶解して塗布用組成物を調製した。

【0322】

(2) コーティング

①透明性測定用基材 (MgF₂) への塗布

MgF₂の基板の上に、各塗布用組成物をスピンコーターを用い、室温で1000回転の条件でコートした。塗布後100℃で15分間焼成し、透明な被膜を作製した。

【0323】

②膜厚測定

MgF₂基板に代えてシリコンウエハーを用いた以外は上記と同じ条件でそれぞれの塗布用組成物を用いてシリコンウエハー上に被膜を形成した。

【0324】

AFM装置（セイコー電子（株）SPI3800）にて被膜の厚さを測定した。結果を表1に示す。

【0325】

（3）真空紫外領域の透明性測定

①測定装置

- ・瀬谷一波岡型分光装置（高エネルギー研究機構：BL-7B）
- ・スリット 7/8-7/8
- ・検出器 PMT
- ・グレーティング（GII：ブレード波長160nm、1200本/mm）

光学系は、H. NambaらのRev. Sci. Instrum., 60(7)、1917(1989)を参照。

【0326】

②透過スペクトルの測定

各塗布用組成物から（2）①の方法で得たMgF₂基板上に形成した被膜の200～100nmの透過スペクトルを上記の装置を用いて測定した。

【0327】

157nmにおける透過率と被膜の膜厚から分子吸光度係数を算出し、表1に示す。

【0328】

実施例15（耐エッチング性の評価）

実施例1～3、6～10、および13で製造した含フッ素重合体の10%酢酸ブチル溶液を調製し、Si基板上にスピンコーターで膜厚が200nmになるように塗布した。120℃で2分間プリベークした後、干渉膜厚計で膜厚を測定した。その後、ICP（誘導結合プラズマ）エッチング装置のチャンバー内に入れ

、エッチングを行なった。エッチングガス ($\text{Ar}/\text{N}_2/\text{C}_4\text{F}_8$ 混合ガス) の圧力は 1.33 Pa (10 ミリトール)、プラ砂条件は上部電極が 13.56 MHz 、 900 W で、下部電極が 400 kHz 、 100 W で行なった。エッチング時間は 60 秒間で行なった。

【0329】

エッチング後の膜厚を干渉膜厚計で測定し、エッチングレートを算出した。参照として ArF レーザー用リソグラフィーに用いられるレジスト (東京応化 (株) 製 TArF-6a-63) を用いて同様にエッチングレートを求めて、それとのエッチングレートの比較で表わした。つまり、各数値は参照ポリマー (上記 ArF レーザー用レジスト) のエッチングレートを 1 として、比率で示した。結果を表 1 に示す。

【0330】

実施例 16 (現像液に対する溶解性の評価)

(1) 保護基の脱離反応

実施例 6 ~ 10、13 の含フッ素重合体を用いて、ジクロロメタン溶媒を用い、トリフルオロ酢酸と反応させることにより、含フッ素重合体に含まれる各種保護基を脱離させた。

【0331】

85% 以上脱保護し、 COOH 基へ変換されたことを $^1\text{H-NMR}$ および IR 分析により確認した。

【0332】

(2) コーティング

実施例 6 ~ 10、13 で得た含フッ素重合体と、上記で得た脱保護後の含フッ素重合体の 10% 酢酸ブチル溶液を調製し、 Si 基板状に膜厚 200 nm となるようにスピコートで塗布し、乾燥させた。

【0333】

(3) 溶解性の確認

乾燥後の Si 基板を 2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に 60 秒間浸漬した。その後基板ごと取りだし、室温にて乾燥後、残膜の

有無を目視で確認した。

【0334】

膜が残らないものを溶解性が○とする。結果を表1に示す。

【0335】

実施例 17

(1) 塗布用組成物の調製

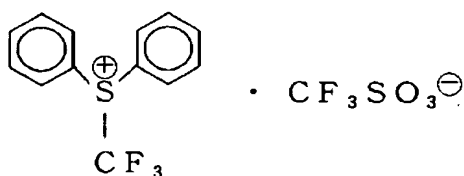
実施例 6～10、13で製造した含フッ素重合体 (A) と重合体 (A) に対して 5 重量%の光酸発生剤 (B) を溶剤 (C) として酢酸ブチルに溶解させ重合体濃度 5 重量%に希釈した。

【0336】

なお光酸発生剤として S- (トリフルオロメチル) - ジベンゾチオフェニウム
トリフルオロメタンスルホネート

【0337】

【化92】



【0338】

を用いた。

【0339】

(2) コーティング

Si 基板状に膜厚 200 nm となるようにスピncóターで塗布し、乾燥させた。

【0340】

(3) 真空紫外領域の透明性の測定

実施例 14 と同様にして行なった。157 nm における分子吸光度係数を表 1 に示す。

【0341】

【表 1】

表 1

含フッ素 重合体	実施例14 157nmでの吸光度係数 (μm^{-1})	実施例15 エッチングレート (対ArFレジスト)	実施例16		実施例17 157nmでの吸光度係数 (μm^{-1})
			現像液に対する溶解性 脱保護前	脱保護後	
実施例1	0.9	0.8	—	—	—
実施例2	1.0	0.9	—	—	—
実施例3	1.1	0.9	—	—	—
実施例6	3.5	1.05	×	○	3.7
実施例7	3.6	1.2	×	○	3.9
実施例8	3.7	1.1	×	○	3.9
実施例9	4.1	1.5	×	○	4.4
実施例10	3.2	0.9	×	○	3.4
実施例13	0.7	1.0	○	—	1.0

【0342】

【発明の効果】

本発明の新規含フッ素重合体は、ノルボルネンを用いた場合と同等以上の耐ドライエッチング性を有し、また真空紫外領域の透明性においてもノルボルネンを

用いた場合と比べて優れている。

【0343】

また、本発明の酸反応性の官能基が直接環に結合しており、かつ部分的にフッ素を有する新規な単環構造の不飽和化合物をフルオロオレフィンと共重合して得られる共重合体は、レジスト用としたとき、優れた耐ドライエッチング性と高い透明性を兼ね備えたものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐ドライエッチング性と真空紫外領域での透明性を有する含フッ素共重合体を提供する。

【解決手段】 式 (Ma) :

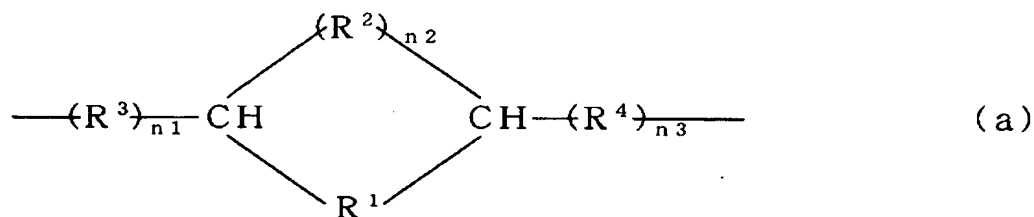


[式中、

構造単位M1が、炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位M2aが、式(a) :

【化1】



(式中、R¹は炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数が1～8の二価の炭化水素基、炭化水素基または含フッ素アルキル基で置換されていても良い環を形成する炭素数と酸素数の合計が2～8のエーテル結合を有する二価の炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基；R²は環を形成する炭素数が1～3のアルキレン基；R³およびR⁴は同じか異なり、いずれも環を形成する炭素数が1または2の二価のアルキレン基；n₁、n₂、n₃は同じか異なり、いずれも0または1)で示される主鎖中に脂肪族単環構造を形成する少なくとも1種の構造単位、

構造単位Nは構造単位M1、M2aと共重合可能な単量体に由来する構造単位]で表されるポリマー主鎖中に脂肪族単環構造を有する重合体であって、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2aを1～99モル%、構造単位Nを0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 3 0 7 8 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社